

## Ladungstransport durch Graphenschichten und GaAs-Nanodrähte untersucht mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop

Stefan Korte







Forschungszentrum Jülich GmbH  
Peter Grünberg Institut (PGI)  
Functional Nanostructures at Surfaces (PGI-3)

# **Ladungstransport durch Graphenschichten und GaAs-Nanodrähte untersucht mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop**

Stefan Korte

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 90

ISSN 1866-1807

ISBN 978-3-89336-990-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies, Band / Volume 90

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2014)

ISSN 1866-1807

ISBN 978-3-89336-990-4

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/juwel](http://www.fz-juelich.de/zb/juwel)

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Abstract

This work describes the use of the combination of a scanning electron microscope (SEM) and a multitip scanning tunneling microscope (STM) with four tips as a nanoprobe. Electrical measurements on graphene layers and freestanding gallium arsenide (GaAs) nanowires were conducted. Four-probe-measurements are necessary to measure the resistivity of such one- and two-dimensional conductors. Due to unknown voltage drops at contacts that carry currents, additional contacts have to be employed for current-free potential measurements. Therefore, the multitip scanning tunneling microscope with its four individually controllable tips has been upgraded with extended electronics, enabling us to use it as a flexible nanoprobe.

Graphene layers on insulating SiO<sub>2</sub> and hexagonal boron nitride (h-BN), prepared by mechanical exfoliation, were contacted with the multitip STM. Tunneling current could not be used as feedback when approaching the first tip. Therefore, a contrast change in the SEM image upon contacting a graphene flake with a tip was used. Once contacted, flakes were scanned by RTM and electrical measurements were conducted. Graphene transferred to h-BN showed bubbles, wrinkles and contaminations. Still, STM images of clean areas revealed a moiré pattern, proving that the atomically thin graphene lay flat on the atomically flat h-BN surface. Four point measurements of these samples showed a poor conductivity of  $1/\sigma = 16 \text{ k}\Omega/\square$  and a low field effect mobility of  $\mu = 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . The reason for this might be the contaminations from the transfer process, as well as effects from prolonged irradiation with electrons from the SEM.

Freestanding *p*-doped GaAs nanowires, grown by metal-organic vapor-phase-epitaxy in the vapor-liquid-solid-growth mode, in a process with two temperature steps, were contacted with the multitip STM. Using three tips as well as the substrate as contacts, four point measurements were performed. It showed that elastic deformation of these flexible nanowires has no significant influence on their conductivity. The high spatial resolution of the combination of a SEM with a multitip STM made it possible to record resistance profiles of freestanding nanowires by performing four point measurements along a nanowire. The main segment of the nanowires, grown at 400°C for better crystal quality exhibits a resistivity of a few  $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$ , in agreement with literature values. The nanowire base, grown at 450°C to facilitate better nucleation, shows an increased resistivity of several  $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$ . The resistance of the nanowire base is relevant especially for future opto-electronical components based on freestanding nanowires and thus has to be understood. Comparing profiles of nanowires grown by an identical process on different substrates showed that the substrate is not the cause of the increased resistance. From the measured resistivities the dopant concentrations, as well as the thickness of the space charge layer at the surface of the GaAs nanowires were calculated. The nanowire segments grown at 400°C have a dopant concentration of roughly  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , those grown at 450°C about  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . In the base the space charge layer poses a considerable constriction to the conduction. A qualitative explanation for the temperature dependence of the dopant concentration is given.





## Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt die Verwendung einer Kombinationsapparatur aus Rasterelektronenmikroskop (REM) und Multispitzen-Rastertunnelmikroskop (RTM) mit vier Spitzen als Nanoprober für elektrische Messungen an Graphenschichten und freistehenden Galliumarsenid (GaAs) Nanodrähten. Vierpunktmessungen sind zur Bestimmung des spezifischen Widerstands solcher ein- und zweidimensionaler Leiter notwendig, denn aufgrund von unbekanntem Spannungsabfall an stromdurchflossenen Kontakten müssen zusätzliche Kontakte zur stromfreien Spannungsmessung eingesetzt werden. Dazu wurde das Multispitzen-RTM mit seinen vier individuell ansteuerbaren Spitzen für den Betrieb als flexiblen Nanoprober mit erweiterter Messelektronik ausgestattet.

Graphenproben auf isolierendem  $\text{SiO}_2$  und hexagonalem Bornitrid (h-BN), hergestellt mittels mechanischer Exfoliation, wurden mit dem RTM kontaktiert. Dazu wurde eine nicht auf die Tunnelstromregelung angewiesene Annäherungsmethode verwendet, welche eine Kontraständerung in der Abbildung mit dem REM bei Kontakt ausnutzt. An so kontaktierten Graphenschichten wurden Rastertunnelmikroskopie und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Auf h-BN transferierte Graphenflocken zeigten Falten, Blasen und Verunreinigungen. Dennoch konnte an sauberen Stellen das atomar flache Aufliegen des Graphens auf dem ebenfalls atomar flachen h-BN-Substrat in RTM-Abbildungen durch ein Moiré-Muster nachgewiesen werden. Sowohl die Leitfähigkeit, ermittelt mit Vierpunktmessungen, als auch die Ladungsträgermobilität, extrahiert aus Feldeffekt-abhängigen Messungen, haben sich in diesen Schichten mit  $1/\sigma = 16 \text{ k}\Omega/\square$  und  $\mu = 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  als gering herausgestellt. Dies kann in den Verunreinigungen vom Transferprozess, aber auch in der langen Bestrahlung mittels REM begründet sein.

Freistehende *p*-dotierte GaAs-Nanodrähte, gewachsen mittels metallorganischer Gasphasenabscheidung in einem vapor-liquid-solid Prozess mit zwei Temperaturstufen, wurden mit dem Multispitzen-RTM kontaktiert. Drei Tunnelspitzen sowie das Substrat dienten als Kontakte für Vierpunktmessungen. Elastisches Verbiegen dieser flexiblen Nanodrähte zeigte dabei keinen signifikanten Einfluss auf ihre elektrische Leitfähigkeit. Die hohe Ortsauflösung der REM-Multispitzen-RTM-Apparatur ermöglichte es, durch Messungen entlang der freistehenden Nanodrähte Widerstandsprofile aufzunehmen. Der zur Qualitätssteigerung bei  $400^\circ\text{C}$  gewachsene obere Drahtbereich hat einen spezifischen Widerstand von wenigen  $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$ , in Übereinstimmung mit Literaturwerten. Der zur besseren Nukleation bei  $450^\circ\text{C}$  gewachsene Sockel hingegen weist einen für zukünftige Nanodraht-basierende opto-elektronische Bauteile unerwünscht hohen Widerstand von einigen  $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$  auf. Durch Betrachtung identisch präparierter Nanodrähte auf verschiedenen Substraten wurde ausgeschlossen, dass dies substratbedingt ist. Aus den gemessenen spezifischen Widerständen wurden die Dotierungen und die Dicke der Verarmungszone durch Bandverbiegungen an der Nanodraht-Oberfläche berechnet. Bei dem bei  $400^\circ\text{C}$  gewachsenen Drahtsegment ist die Dotierung etwa  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , bei  $450^\circ\text{C}$  etwa  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Dabei verengt die Verarmungszone den Leitungs kanal im Sockel deutlich. Eine qualitative Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Dotierung wird angegeben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
1.1 Tunneleffekt und Rastertunnelmikroskopie . . . . .	11
1.2 Leitfähigkeit und Messverfahren . . . . .	14
1.2.1 Vierpunktmessungen an eindimensionalen Leitern . . . . .	15
1.2.2 Vierpunktmessungen an zweidimensionalen Leitern . . . . .	16
1.3 Graphen – Bandstruktur des zweidimensionalen Leiters . . . . .	19
1.4 Galliumarsenid-Nanodrähte – Bandverbiegung an der Oberfläche . . . . .	20
<b>2 Experimenteller Aufbau</b>	<b>23</b>
2.1 Das Ultrahochvakuum-System . . . . .	23
2.2 Das Rasterelektronenmikroskop . . . . .	25
2.2.1 Die Elektronenkanone . . . . .	25
2.2.2 Kontrastmechanismen im Rasterelektronenmikroskop . . . . .	26
2.3 Das Multispitzen-Rastertunnelmikroskop . . . . .	27
2.3.1 Der mechanische Aufbau . . . . .	28
2.3.2 Multispitzen-Messelektronik – Die „Black Box“ . . . . .	29
2.3.3 Datenerfassung . . . . .	32
2.4 Tunnelspitzen . . . . .	33
2.4.1 Wolframspitzen . . . . .	33
2.4.2 Goldspitzen . . . . .	34
2.4.3 Spitzenwechsel . . . . .	35
<b>3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid</b>	<b>37</b>
3.1 Probenpräparation . . . . .	37
3.1.1 Die „Scotch-Tape“-Methode . . . . .	38
3.1.2 Graphen auf hexagonalem Bornitrid . . . . .	40
3.1.3 Montage der Proben für das Multispitzen-Rastertunnelmikroskop . . . . .	42
3.2 Möglichkeiten zur Kontaktierung . . . . .	42
3.3 Kontaktieren mit dem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop . . . . .	44
3.4 Zweipunktmessung an Graphen/SiO <sub>2</sub> . . . . .	45



## Inhaltsverzeichnis

3.5	Rastertunnelmikroskopie an Graphenflocken . . . . .	47
3.5.1	Rastertunnelmikroskopie an Graphen auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	47
3.5.2	Rastertunnelmikroskopie an Graphen auf hexagonalem Bornitrid . . . . .	48
3.6	Zweidimensionale Leitfähigkeit durch Vierpunktmessungen . . . . .	51
3.7	Ladungsträgerbeweglichkeit durch Feldeffektmessungen . . . . .	54
3.8	Anheben von Graphen . . . . .	57
3.9	Zusammenfassung und Ausblick: Graphen . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten</b>	<b>63</b>
4.1	Wachstum per metallorganischer Gasphasenepitaxie . . . . .	64
4.2	Freistehende Nanodrähte im Multispitzen-Rastertunnelmikroskop . . . . .	67
4.2.1	Probenausrichtung . . . . .	67
4.2.2	Kontaktieren mit Tunnelspitzen . . . . .	69
4.2.3	Kontaktwiderstände . . . . .	71
4.2.4	Widerstandsmessung nach der Vierpunktmethode . . . . .	73
4.3	Elektronenstrahlinduzierter Stromfluss . . . . .	74
4.4	Verbiegungsabhängige Widerstandsmessung . . . . .	76
4.5	Widerstandsprofile freistehender Nanodrähte . . . . .	78
4.5.1	<i>p</i> -GaAs-Nanodrähte auf <i>n</i> -GaP(111)-B-Substrat . . . . .	81
4.5.2	<i>p</i> -GaAs-Nanodrähte auf <i>n</i> -GaAs(111)-B-Substrat . . . . .	83
4.5.3	<i>p</i> -GaAs-Nanodrähte auf <i>p</i> -GaAs(111)-B-Substrat . . . . .	84
4.5.4	Dotierung der Nanodrähte . . . . .	86
4.6	Zusammenfassung und Ausblick: GaAs-Nanodrähte . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>95</b>

# Einleitung

Seit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (RTM) 1982 durch G. Binnig und H. Rohrer [BRGW82] wurde die Rastersondenmikroskopie in vielfältige Richtungen weiterentwickelt. Neben dem Tunnelstrom dienen routinemäßig atomare Kräfte im Rasterkraftmikroskop als Abstandsregelungssignal. Es ist möglich, Atome und Moleküle nicht nur abzubilden, sondern auch zu kontaktieren und manipulieren. Rastersonden können mit anderen Methoden verknüpft werden und erlauben beispielsweise optische Rasternahfeldmikroskopie, spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie oder das Benutzen einer Rasterkraftspitze als rasternde Gate-Elektrode.

In dieser Arbeit wird eine für Nanotechnologie interessante Weiterentwicklung des klassischen RTM eingesetzt. Das Multispitzen-RTM mit vier individuell steuerbaren Rastereinheiten, in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) im Ultrahochvakuum (UHV), besitzt die nötigen Voraussetzungen zum Einsatz als höchst flexiblen und genauen Nanoprobe. Nanostrukturen können mittels REM aufgefunden werden, sodass die Spitzen zu ihnen navigiert werden können. Anschließend kann mit den RTM-Einheiten sowohl mit atomarer Auflösung abgebildet als auch Nanostrukturen für Leitfähigkeitsmessungen kontaktiert und manipuliert werden. Diese vielseitige Apparatur wurde im Laufe dieser Promotion für elektrische Messungen an dem zweidimensionalen Leiter Graphen auf isolierenden Substraten sowie an freistehenden Galliumarsenid-Nanodrähten eingesetzt.

Graphen ist als zweidimensionaler Leiter ein interessantes Forschungsgebiet, da es eine einzigartige Bandstruktur aufweist, welche hocheffizienten Ladungstransport und hohe Ladungsträgermobilitäten ermöglicht. Die elektrischen Eigenschaften des Graphens sind jedoch oft durch Interaktion mit Substraten oder durch Verunreinigungen verändert und limitiert. So können Rückstände von Lithografieprozessen Graphen dotieren [GSM<sup>+</sup>10] oder Unebenheiten des Substrats, wie bei SiO<sub>2</sub> der Fall, die Ladungsträrgbeweglichkeit senken. Der Einsatz atomar flachen und nicht reaktiven Substrats wie hexagonalem Bornitrid (h-BN) ermöglicht es, negative Substrateinflüsse zu minimieren [DYM<sup>+</sup>10]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, Graphen möglichst unbeeinflusst zu vermessen. Das Multispitzen-RTM verspricht die Möglichkeit, elektrische Messungen an Graphenflocken auf isolierenden Substraten ohne das lithografische Aufbringen von Kontakten zu erstellen. So wurden mit dem Multispitzen-RTM

## Einleitung

Experimente an Graphen auf  $\text{SiO}_2$  und auch auf h-BN, von der Gruppe von Prof. Christoph Stampfer zur Verfügung gestellt, durchgeführt, deren Ergebnisse in dieser Arbeit zusammengefasst sind.

III/V-Halbleiter-Nanodrähte sind für zukünftige opto-elektronischen Anwendungen hochinteressant, aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten, komplexe Strukturen in einem „bottom-up“-Verfahren wachsen zu lassen. Bereits 1964 wurden die ersten Halbleiter-Drähte, damals aus Silizium, mittels metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOVPE) unter Verwendung eines „vapor-liquid-solid“-Prozesses mit metallischen Tropfen als Katalysator gezüchtet [WE64]. Mit diesem Mechanismus sind heute durch Variation der Drahtzusammensetzung komplexe Strukturen wie senkrecht auf einer Substratoberfläche stehende Nanodrähte mit axialen  $pn$ -Übergängen oder mit funktionellen Kern-Schale-Strukturen mit verschiedenen Halbleitermaterialien und Dotierungen möglich. Es wurden bereits Prototypen von Solarzellen mit hoher Effizienz [WAA<sup>+</sup>13], Leuchtdioden [SMT<sup>+</sup>08] oder auch Feldeffekt-Transistoren mit neuartiger Gate-Geometrie [BWFS06] basierend auf freistehenden Nanodrähten demonstriert. Auch die Verwendung des Multispitzen-RTM zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von freistehenden GaAs-Nanodrähten erwuchs aus einer Kooperation, die im Rahmen des „nano-III/V-pin’s“ BMBF-Projekts den Nachweis der Machbarkeit hocheffizienter Photovoltaik auf Nanodraht-Basis zum Ziel hat. In diesem Rahmen liegt ein hohes Interesse daran, orts aufgelöst die elektrischen Eigenschaften von freistehenden Nanodrähten messen zu können. Ein besonderes Interesse liegt dabei auf der elektrischen Anbindung der Drähte an ihr Substrat und auf dem Einfluss verschiedener Wachstumsparameter wie der Temperatur auf den axialen Verlauf der Dotierung der Nanodrähte. Diese Ziele wurden mit dem Multispitzen-RTM verfolgt.

Diese Dissertation gibt zunächst eine kurze Einführung in die verwendeten theoretischen Grundlagen zum Rastertunnelmikroskop und zu Leitfähigkeitsmessungen an ein- und zweidimensionalen Leitern, sowie zu den Besonderheiten der betrachteten Materialien. Der experimentelle Aufbau der Kombinationsapparatur aus REM und Multispitzen-RTM wird beschrieben, und die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Erweiterungen der Messelektronik für den Betrieb als Nanoprober werden erläutert. Aufgrund der beiden nicht in direktem Bezug zueinander stehenden Forschungsfelder des Graphens und der III/V-Halbleiter-Nanodrähte ist diese Arbeit in diese zwei Themenbereiche gegliedert. Auch die Zusammenfassung mit Ausblick ist zweigeteilt und direkt den jeweiligen Kapiteln angegliedert.

# 1 Theoretische Grundlagen

Hier werden die Grundlagen der verwendeten Methoden, und auch die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der untersuchten Materialien dargelegt, auf denen die experimentellen Resultate der folgenden Kapitel fußen. Zunächst wird die quantenmechanische Grundlage und die eigentliche Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops erläutert. Dann werden die elektrischen Messmodi genannt, die zur Analyse eindimensionaler und zweidimensionaler Leiter angewendet worden sind. Anschließend werden GaAs-Nanodrähte und Graphen als im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Beispiele für diese Systeme vorgestellt.

## 1.1 Tunneleffekt und Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (RTM) ist seit seiner erstmaligen Konstruktion durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer [BRGW82] ein wichtiges Werkzeug zur Analyse von Oberflächen. Es bietet die Möglichkeit zum atomaren Abbilden elektrisch leitfähiger Festkörperoberflächen im Realraum. Die Abbildung basiert auf dem Abrastern der Oberfläche mit einer leitfähigen Spitze. Dabei wird der Abstand zwischen Spitze und Probe so gering gehalten, dass die Wellenfunktionen der Elektronen in der Spitze und der Probe überlappen. Durch eine Potentialdifferenz können Elektronen durch quantenmechanisches Tunneln fließen [Che08]. Die Proben topografie kann so ohne physikalischen Kontakt zwischen Probe und Spitze punktweise erfasst werden.

Somit ist die Basis der Abbildung der quantenmechanische Tunneleffekt, welcher es den Elektronen erlaubt, die Barriere durch den klassisch verbotenen Raum zwischen Spitze und Probe zu durchqueren. Durch eine Potentialdifferenz  $U_T$  wird eine Richtung bevorzugt und ein Tunnelstrom messbar.

Der Tunneleffekt kann wie folgt in einem einfachen eindimensionalen Modell behandelt werden, welches ausreicht um den bildgebenden Mechanismus des RTMs vorzustellen. Betrachtet man ein Elektron in einem äußeren Potential  $U(z)$ , so kann sein Zustand durch eine Wellenfunktion  $\psi(z)$  beschrieben werden, welche die Schrödinger-



## 1 Theoretische Grundlagen

gleichung erfüllt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z) \psi(z) = E \psi(z) \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $m_e$  die Masse und  $E$  die Energie des Elektrons. In Bereichen konstanten Potentials  $U(z)$  lässt sich diese Gleichung durch

$$\psi(z) = \psi(0) \cdot e^{\pm ikz} \quad (1.2)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{2m_e(E - U)}}{\hbar} \quad (1.3)$$

lösen. Für  $E > U$  sind diese Lösungen ebene Wellen, die je nach Vorzeichen des Exponenten vorwärts oder rückwärts entlang der  $z$ -Achse verlaufen. In Bereichen mit  $E < U$ , welche für ein klassisch betrachtetes Teilchen aufgrund zu niedriger Energie verboten sind, gilt diese Lösung dennoch und beschreibt einen exponentiellen Abfall. Nimmt man nun eine kastenförmige Energiebarriere mit einem Potential  $U_0 > E$  und einer Breite  $s$  an, wie in Abbildung 1.1 skizziert, so kann man aus Lösungen der Form in Gleichung 1.2 eine stetig differenzierbare Wellenfunktion für ein auf die Barriere zulaufendes Elektron zusammensetzen.

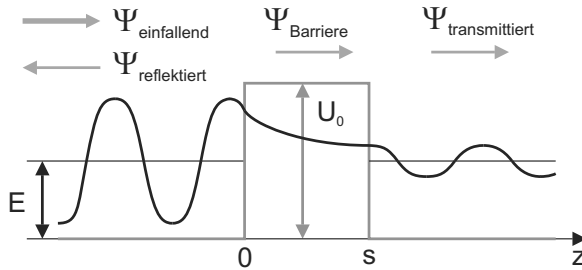


Abbildung 1.1: Tunneffekt an einer eindimensionalen Potentialbarriere der Breite  $s$  und Höhe  $U_0$ . Die Wellenfunktion  $\psi$  eines Elektrons mit der Energie  $E < U_0$ , welches von links auf die Barriere zuläuft, wird teilweise reflektiert und transmittiert. Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist durch die exponentiell abfallende Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons innerhalb der Potentialbarriere bestimmt.

$$\psi(z) = \begin{cases} \psi_{\text{einfallend}} + \psi_{\text{reflektiert}} & \text{für } z \leq 0 \\ \psi_{\text{Barriere}} & \text{für } 0 \leq z \leq s \\ \psi_{\text{transmittiert}} & \text{für } s \leq z \end{cases} \quad (1.4)$$

Eine von links einlaufende ebene Welle  $\psi_{\text{einfallend}}$  wird teils als  $\psi_{\text{reflektiert}}$  an der Bar-

riere reflektiert und teilweise transmittiert. Die Intensität der transmittierten Welle  $\Psi_{\text{transmittiert}}$  rechts von der Barriere ergibt sich durch den exponentiell abfallenden Verlauf der Wellenfunktion  $\Psi_{\text{Barriere}}$  im klassisch verbotenen Bereich der Barriere. Da das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi(z)|^2$  proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort  $z$  ist, ergibt sich eine Transmissions- oder Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$  von

$$T = \frac{|\Psi_{\text{transmittiert}}(s)|^2}{|\Psi_{\text{einfallend}}(0)|^2} \approx e^{-2\kappa s} \quad (1.5)$$

mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(U_0 - E)}}{\hbar}. \quad (1.6)$$

Es ergibt sich somit ein exponentieller Zusammenhang zwischen Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$  und Barrierenbreite  $s$ . Im Rastertunnelmikroskop bedeutet dies praktisch, dass für eine typische Barrierenhöhe  $U_0 - E$  von einigen eV Austrittsarbeit der metallischen Tunnelspitze bereits Abstandsänderungen um  $\Delta s = 1 \text{ \AA}$  zwischen Spitze und Probe eine Änderung des Tunnelstroms  $I_T$  um eine Größenordnung zur Folge haben.

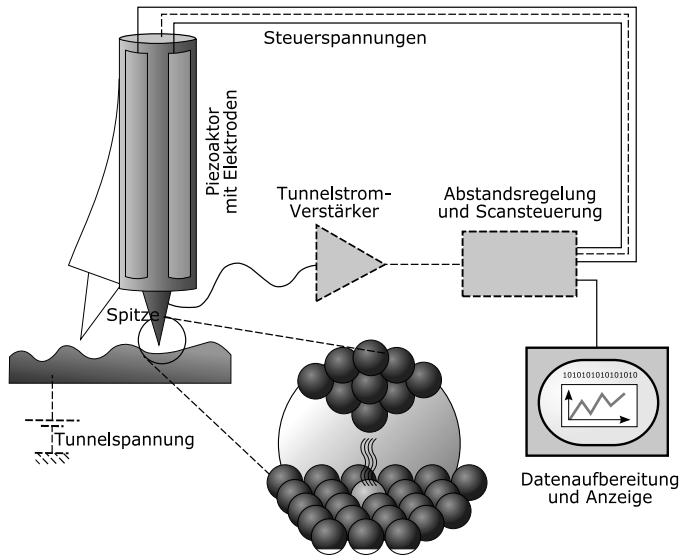


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops mit piezoelektrischem Röhrenscanner. Quelle: Michael Schmid, TU Wien.

Um diesen Effekt im RTM zur Regelung dieses Abstands und zur punktuellen Aufnahme der Oberflächentopografie mit bis zu atomarer Auflösung zu nutzen, benötigt man ein Instrument mit sehr feiner Mechanik. Es werden dazu piezoelektrische Aktoren zur Bewegung der Spitze eingesetzt, bei denen durch Anlegen einer Spannung

eine feine mechanische Verformung durch den inversen piezoelektrischen Effekt eintritt. Eine beliebte mechanische Bauweise ist hier der Röhrenscanner, welcher durch seine in vier Bereiche segmentierten Elektroden auf der Außenseite Verbiegungen in x- und y-Richtung ausführen kann, und durch Spannungen an der durchgehenden inneren Elektrode auch eine Auslenkung in z-Richtung ermöglicht. Abbildung 1.2 zeigt schematisch die Funktionsweise eines solchen RTMs.

Zur Aufnahme von RTM Bildern wird die Spitze erst mechanisch grob an die Probe angenähert, bis der geringe Auslenkungsbereich des Piezoscanners ausreicht, um bis in den Tunnelkontakt vorzustößen und einen messbaren Tunnelstrom  $I_T$  von einigen pA bis nA zu erzielen. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt dann wenige Å und wird durch eine Regelschleife konstant gehalten. Dazu wird der Tunnelstrom verstärkt und mit einem Soll-Wert verglichen, und bei Abweichungen die am Piezoscanner angelegte Spannung für die z-Auslenkung mittels eines Proportional-Integral-Reglers (PI-Regler) angepasst. Zum Abbilden wird die Spitze zeilenweise über einen mikroskopischen Bereich der Probenoberfläche gerastert und an jedem Punkt die durch die Regelschleife ermittelte Auslenkung in z-Richtung aufgezeichnet. Somit erhält man ein Bild der lokalen Zustandsdichte der Probe, welche zum Tunnelstrom beiträgt. Dieses Bild ist näherungsweise eine Karte mit einem Höhenprofil der betrachteten Oberfläche.

## 1.2 Leitfähigkeit und Messverfahren

Das Hauptinteresse bei der Verwendung des Multispitzen-RTMs liegt nicht auf der Fähigkeit, Proben abzubilden, sondern darin, Strukturen auf der Mikrometer- und Nanometer-Skala zu kontaktieren, und ihre elektrischen Eigenschaften zu vermessen. Dazu werden bis zu vier Tunnelspitzen direkt in Kontakt mit einer Struktur gebracht, um Potentiale und Ströme zu messen. Im Folgenden werden die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen des elektrischen Transports durch verschieden dimensionale Strukturen vorgestellt. Es wird von diffusivem Transport durch die Strukturen ausgegangen, da bei Raumtemperatur Quantenleitfähigkeitseffekte in der Regel nicht aufzulösen sind. Somit ist der erste Ansatz das ohmsche Gesetz, welches bei einer an einer Probe angelegten Spannung  $U$  einen proportionalen Stromfluss  $I$  mit dem Widerstand  $R$  als material- und geometrieabhängige Proportionalitätskonstante voraussagt.

$$U = R \cdot I, \quad (1.7)$$

oder in einer lokalen Form

$$\vec{j}(\vec{r}) = \sigma(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}). \quad (1.8)$$

Hier ist  $\vec{j}(\vec{r})$  die Stromdichte,  $\vec{E}(\vec{r})$  das elektrische Felds am Ort  $\vec{r}$  und  $\sigma(\vec{r})$  die elektrische Leitfähigkeit der Probe. Im Falle nicht isotroper Leitfähigkeit ist  $\sigma$  ein Tensor.

Möchte man nun den Widerstand  $R_{\text{Probe}}$  einer Probe bestimmen, so muss man sie an mindestens zwei Stellen kontaktieren, und den Spannungsabfall in Abhängigkeit des Stromflusses  $I$  zwischen den Kontaktstellen messen. Die Kontakte selbst haben Kontaktwiderstände  $R_{\text{Kontakt 1}}$  und  $R_{\text{Kontakt 2}}$ , welche die Messung verfälschen. Dies ist durch die Verwendung von vier Kontaktstellen vermeidbar.

### 1.2.1 Vierpunktmessungen an eindimensionalen Leitern

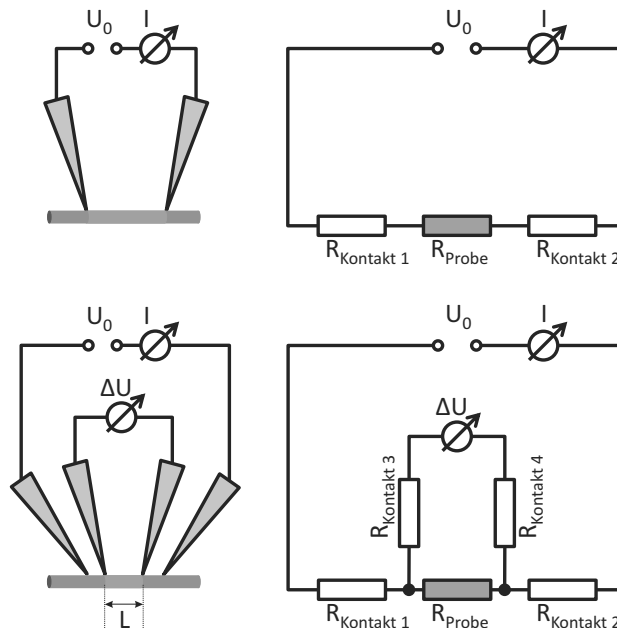


Abbildung 1.3: Eine Widerstandsmessung an einer eindimensionalen Probe, links schematisch mit den Tunnelspitzen, und rechts als Ersatzschaltbild dargestellt. Oben werden zwei Tunnelspitzen eingesetzt, so dass Proben- und Kontaktwiderstände nicht voneinander getrennt werden können. Unten ist eine Vierpunktmessung dargestellt. Die äußeren Tunnelspitzen schicken Strom durch die Probe. Dazwischen positionierte innere Spitzen messen stromfrei, unbeeinflusst von ihren Kontaktwiderständen, den Potentialabfall an dem mit  $L$  gekennzeichneten Bereich der Probe.

Für den Fall eines eindimensionalen Leiters, eines Nanodrahts, ist in Abbildung 1.3 eine kontaktierte Probe schematisch und mit Schaltbild dargestellt. Misst man



## 1 Theoretische Grundlagen

mit nur zwei elektrischen Kontakten an der Probe, so erhält man als Messergebnis für den Bereich zwischen den Kontaktpunkten:

$$\frac{U_0}{I} = R_{\text{Kontakt 1}} + R_{\text{Probe}} + R_{\text{Kontakt 2}} \quad (1.9)$$

Verwendet man hingegen zwei weitere Spitzen, um an der stromdurchflossenen Probe eine Potentialdifferenz  $\Delta U$  zu messen (siehe Abbildung 1.3 unten), so verfälscht der Spannungsabfall an den Kontaktwiderständen  $R_{\text{Kontakt 1/2}}$  nicht das Ergebnis. Mit einem hinreichend hochohmigen Spannungsmessgerät (wie  $R_{\text{Mess}} = 10 \text{ T}\Omega$ , siehe Abschnitt 2.3.2) an den zusätzlichen Kontakten können deren Kontaktwiderstände  $R_{\text{Kontakt 3/4}} \ll R_{\text{Mess}}$  vernachlässigt werden, da kein Strom durch die Kontakte fließt und somit keine zusätzliche Spannung abfällt. Man misst

$$\frac{\Delta U}{I} = R_{\text{Probe}} \quad (1.10)$$

für den Bereich der Probe zwischen den inneren Kontakten (orange gekennzeichnet in Abbildung 1.3 unten links). Die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{1D}$  wird über den Abstand  $L$  der beiden inneren Kontakte bestimmt.

$$\sigma_{1D} = \frac{L}{R_{\text{Probe}}} \quad (1.11)$$

Dieses Prinzip der Vierpunktmessung an eindimensionalen Leitern findet in Kapitel 4 seine Anwendung bei der Analyse des Widerstandsprofils von GaAs-Nanodrähten mit dem Multispitzen-RTM.

### 1.2.2 Vierpunktmessungen an zweidimensionalen Leitern

Das Multispitzen-RTM bietet sich als oberflächensensitives Instrument auch zur Erforschung von zweidimensionalen Leitern an. Beispiele hierfür sind dünne, leitfähige Schichten oder auch Oberflächenzustände. Den spezifischen Widerstand eines zweidimensionalen Leiters zu erhalten, ist nicht durch eine einfache Formel wie Gleichung 1.11 möglich, da die Stromdichte  $\vec{j}(\vec{r})$  nun zwei Dimensionen als Freiheitsgrade hat. Der Stromfluss verteilt sich über die Breite der Probe, wie in Abbildung 1.4 rechts schematisch dargestellt ist. Bei einer Vierpunktmessung (Abbildung 1.4 links) muss die erhaltene  $I/\Delta U$  Charakteristik mit einem analytischen Modell gemäß der lokalen Form des ohmschen Gesetzes verglichen werden, um  $\sigma_{2D}$  zu erhalten. Mit der Dicke  $d$

des zweidimensionalen Leiters ergibt sich analog zu Gleichung 1.8:

$$\vec{j}_{2D}(\vec{r}) = \frac{\vec{j}(\vec{r})}{d} = \frac{\sigma(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r})}{d} = \sigma_{2D}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}). \quad (1.12)$$

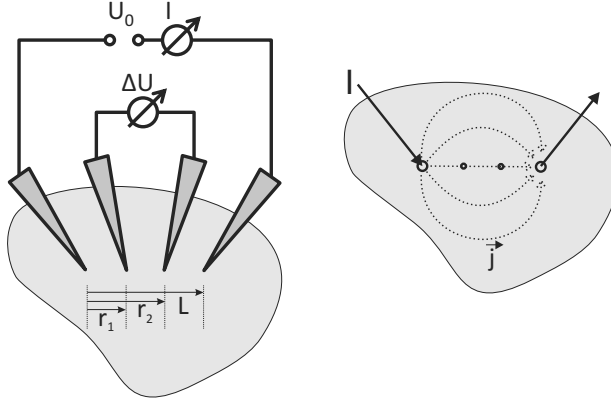


Abbildung 1.4: Eine Vierpunkt-Widerstandsmessung an einem zweidimensionalen Leiter, links schematisch mit den Tunnelspitzen dargestellt. Die äußeren Tunnelspitzen schicken Strom durch die Probe. Dazwischen positionierte innere Spitzen messen stromfrei, unbeeinflusst von ihren Kontaktwiderständen, einen Potentialabfall. Rechts ist schematisch die Stromverteilung in dem Leiter gezeigt. Der Pfad für den Strom ist nicht auf eine Dimension eingeschränkt wie bei eindimensionalen Leitern, weswegen zur Berechnung der Flächenleitfähigkeit die Geometrie der Probe und der Kontakte beachtet werden muss.

Injiziert man einen Strom  $I$  in einen unendlich ausgedehnten, homogenen und isotropen zweidimensionalen Leiter, mit Abfluss im Unendlichen, so erhält man eine radialsymmetrisch abfallende Stromdichte  $\vec{j}_{2D}$  und elektrische Feldstärke  $\vec{E}$

$$\vec{j}_{2D}(\vec{r}) = \sigma_{2D} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{I}{2\pi r} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \quad (1.13)$$

Extrahiert man denselben Strom  $I$  an einem weiteren Punkt  $\vec{L}$ , so ist die resultierende Stromdichte durch eine Superposition zweier radialsymmetrischer Stromdichten, der Strominjektion und dem Abfluss, gegeben.

$$\vec{j}_{2D}(\vec{r}) = \sigma_{2D} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{I}{2\pi r} \cdot \frac{\vec{r}}{r} + \frac{-I}{2\pi \cdot |\vec{L} - \vec{r}|} \cdot \frac{\vec{L} - \vec{r}}{|\vec{L} - \vec{r}|} \quad (1.14)$$

## 1 Theoretische Grundlagen

Für Koordinaten  $\vec{r}$  auf der Verbindungslinie der beiden Kontaktpunkte sind alle Vektoren gleich orientiert. Somit kann obige Gleichung vereinfacht werden zu:

$$j_{2D}(r) = \sigma_{2D} \cdot E(r) = \frac{I}{2\pi r} - \frac{I}{2\pi \cdot (L-r)} \quad (1.15)$$

Um nun, wie in Abbildung 1.4 skizziert, eine Spannungsdifferenz  $\Delta U$  zwischen zwei Punkten  $r_1$  und  $r_2$  entlang dieser Verbindungslinie zu erhalten, muss das elektrische Feld  $E(r)$  über den Weg zwischen diesen Kontaktpunkten integriert werden.

$$\Delta U = \int_{r_1}^{r_2} E(r) dr = \frac{I}{2\pi\sigma_{2D}} \int_{r_1}^{r_2} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{L-r} \right) dr \quad (1.16)$$

$$= \frac{I}{2\pi\sigma_{2D}} [\ln(r) - \ln(L-r)]_{r_1}^{r_2} \quad (1.17)$$

Man sieht, dass für  $r_1$  oder  $r_2$  nahe an 0 oder  $L$  diese Gleichung divergiert. Das elektrische Feld, und somit auch der Widerstand zu den stromdurchflossenen Kontaktpunkten wird beliebig groß. Bei realen Kontakten entscheidet der Radius der Kontaktfläche über den Kontaktwiderstand. Zur sinnvollen Messung der Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_{2D}$  benötigt man daher die beiden weiteren Kontakte, an denen man stromfrei das Potential messen kann. Für äquidistante Kontaktpunkte ( $r_1 = L/3$ ,  $r_2 = 2L/3$ ), wie in Abbildung 1.4, ergibt sich hier

$$\Delta U = \frac{I}{\pi\sigma_{2D}} \cdot \ln(2) \Leftrightarrow \sigma_{2D} = \frac{I}{\Delta U} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \quad (1.18)$$

Es zeigt sich, dass der absolute Abstand  $L$  der Kontaktpunkte bei einem unendlich ausgedehnten zweidimensionalen Leiter keinen Einfluss bei der Bestimmung der Flächenleitfähigkeit  $\sigma_{2D}$  hat. Für praktische Messungen muss der Abstand jedoch gering genug gegenüber der Größe der Fläche und dem Abstand vom Rand gewählt werden, wenn man für eine reale leitende Schicht mit endlichen Abmessungen dieses idealisierte Modell anwenden will. Andernfalls muss der Stromfluss durch den zweidimensionalen Leiter mittels finite-Elemente-Simulationen für die gegebene Geometrie modelliert werden, um aus einer Strom-Spannungs-Messung auf eine materialspezifische Flächenleitfähigkeit  $\sigma_{2D}$  folgern zu können.

## 1.3 Graphen – Bandstruktur des zweidimensionalen Leiters

Als ein zweidimensionales Material hat Graphen seit seiner Entdeckung durch A. K. Geim und K. S. Novoselov 2004 [NGM<sup>+</sup>04] viel Interesse erweckt. Dies liegt insbesondere an seinen einzigartigen elektrischen Eigenschaften, die aus der atomaren Struktur des Graphens hervorgehen. Graphen ist ein Kohlenstoff-Allotrop, in dem alle Kohlenstoff-Atome  $sp^2$ -hybridisiert sind. Sie bilden ein zweidimensionales Netzwerk von Benzolringen, das ein Bienenwabemuster ergibt, wie in Abbildung 1.5(a) dargestellt. Während die  $s$ -,  $p_x$  und  $p_y$  Orbitale des Kohlenstoffs in der Ebene liegende  $\sigma$ -Bindungen mit den Nachbaratomen eingehen, steht das  $p_z$ -Orbital senkrecht zur Ebene und bildet mit den  $p_z$ -Orbitalen der umliegenden Atome das zur hohen Leitfähigkeit des Graphens führende delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem.

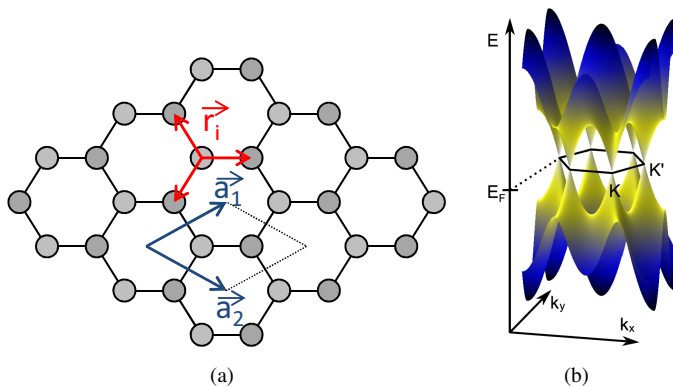


Abbildung 1.5: (a) Atomare Struktur einer Lage Graphen. Es sind das hexagonale Kohlenstoff-Gitter, die beiden Untergitter, die Einheitszelle mit Einheitsvektoren  $\vec{a}_{1,2}$  und die Vektoren  $\vec{r}_i$  zu den nächsten Nachbar-Atomen eingezeichnet. (b) Bandstruktur der  $\pi$  und  $\pi^*$ -Orbitale des Graphens, mit dem Tight-Binding-Modell berechnet. In den „Dirac-Kegeln“ an den  $K$  und  $K'$ -Punkten verhalten sich Elektronen wie masselose, relativistische Teilchen. Aus [Mas10].

Aus dieser hexagonalen Struktur, mit zwei äquivalenten, gegeneinander verschobenen Untergittern lässt sich für die  $\pi$ -Elektronen die Bandstruktur des Leitungsbands des Graphens durch das Tight-Binding-Modell mit Berücksichtigung der nächsten Nach-

barn berechnen [Wal47]. Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
 E(\vec{k}) &= E_0 \pm \left| \sum_{i=1}^3 \gamma \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right| \\
 &= E_0 \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a_0}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a_0}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a_0}{2}\right)} \quad (1.19)
 \end{aligned}$$

mit der ungestörten Energie  $E_0$  eines  $2p_z$ -Orbitals, der Nächster-Nachbar-Hopping-Energie  $\gamma = 2,8 \text{ eV}$ , der Gitterkonstante  $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$  und den drei Vektoren  $\vec{r}_i$  zu den drei benachbarten Kohlenstoff-Atomen. Es bilden sich ein bindender  $\pi$ -Zustand (-) und ein antibindender  $\pi^*$ -Zustand (+) aus, wie in Abbildung 1.5(b) dargestellt. Diese treffen sich an den  $K$  und  $K'$ -Punkten der Brillouinzone und bilden dort kegelförmige Bänder. Die zwei Valenzelektronen der ursprünglichen zwei  $p_z$ -Orbitale pro Einheitszelle besetzen den bindenden  $\pi$ -Zustand vollständig, wodurch die Berührungspunkte der Kegel auf dem Fermi-Niveau liegen. Somit kann man Graphen als Halbleiter ohne Bandlücke bezeichnen. In der Umgebung der  $K$  und  $K'$ -Punkte kann die Bandstruktur linear genähert werden mit

$$E(\vec{k}) = \hbar v_F |\vec{k}| \quad \text{mit} \quad \vec{k} = \vec{k} - \vec{K}^{(\prime)} \quad (1.20)$$

Laut dieser linearen Dispersionsrelation verhalten sich Ladungsträger nahe des Fermi-Niveaus wie masselose Teilchen. Ihre Fermi-Geschwindigkeit ist konstant bei

$$v_F = \frac{\sqrt{3}a_0\gamma}{2\hbar} \approx 10^6 \text{ ms} \quad (1.21)$$

Die Elektronen verhalten sich analog zu masselosen, relativistischen Fermionen, den „Dirac-Fermionen“, jedoch in zwei Dimensionen und mit einer Geschwindigkeit weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit. Die kegelförmige Bandstruktur in den  $K$  und  $K'$ -Punkten der Brillouinzone wird analog auch als „Dirac-Kegel“ bezeichnet. Diese Bandstruktur wird im Abschnitt 3.7 bei der Bestimmung der Mobilität der Ladungsträger in einer mit dem Multispitzen-RTM kontaktierten Graphenschicht sichtbar.

## 1.4 Galliumarsenid-Nanodrähte – Bandverbiegung an der Oberfläche

Seit den sechziger Jahren ist die Möglichkeit bekannt, durch selbstorganisiertes Wachstum Halbleiter in dünnen Fäden, sogenannten Whiskers oder Nanodrähten, wachsen

zu lassen [WE64]. Doch erst in den letzten Jahren wurde verstärkt über den Einsatz derartiger Strukturen in der Elektronik nachgedacht. Die eindimensionale Geometrie, die Möglichkeiten zum Bau von Heterosystemen aus verschiedenen Halbleitern, zum Beispiel im Substrat, im Nanodraht-Kern und in der Hülle, sowie Variation der Dotierungen, machen diesen Wachstumsmodus für Anwendungen interessant.

Diese Arbeit befasst sich mit der Messung der axialen Verteilung der Dotierung in mit Zink  $p$ -dotierten GaAs-Nanodrähten. Um die Ergebnisse der in Kapitel 4 vorgestellten Widerstandsmessungen interpretieren zu können, muss zunächst die Bandstruktur innerhalb der Nanodrähte betrachtet werden.

Im Kern des Nanodrahts erwartet man eine Struktur der elektronischen Zustände ähnlich der im Volumen eines  $p$ -dotierten GaAs Substrats. Eine direkte Bandlücke von etwa 1,4 eV bei Raumtemperatur trennt Valenzband und Leitungsband. Bei hoher Dotierung mit Akzeptoren wie Zn liegt das Fermi-Niveau nahe dem Valenzband, in welchem durch Löcherleitung Ladungstransport stattfinden kann. Auf der Oberfläche des Halbleitermaterials jedoch ist das Fermi-Niveau durch Oberflächenzustände auf einen anderen Punkt innerhalb der Energieskala der Bandstruktur fixiert. Dieses Fermi-Level-Pinning und die dadurch auftretenden Raumladungen sind ein bei Halbleiter-Nanodrähten nicht unüblicher Effekt [CMR<sup>+</sup>05]. Es verbiegen sich Valenz- und Leitungsband vom Kern zur Oberfläche des Nanodrahts hin, im Fall von  $p$ -GaAs um das Oberflächenpotential  $\phi_s = 0,5$  eV [Mei78]. Dies ist in Abbildung 1.6 skizziert.

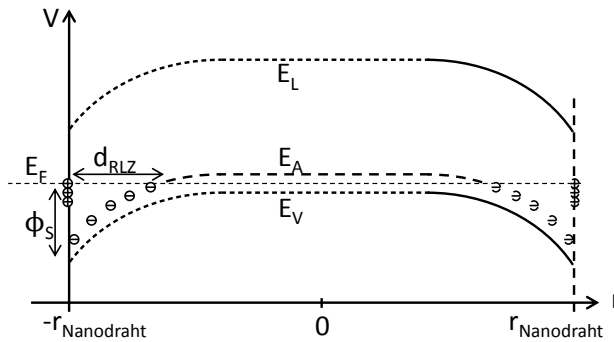


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Bandverbiegung in einem GaAs-Nanodraht. Durch Fermi-Level-Pinning werden Valenz- und Leitungsband ( $E_V$  und  $E_L$ ) sowie Akzeptor-Zustände ( $E_A$ ) um das Oberflächenpotential  $\phi_s = 0,5$  eV verbogen. Nahe der Oberfläche des Drahts bei  $r_{\text{Nanodraht}}$  entsteht eine Raumladungszone der Dicke  $d_{\text{RLZ}}$ , welche keine freien Ladungsträger enthält.

Diese Verbiegung geht einher mit dem Besetzen der Akzeptor-Zustände, welche nahe der Oberfläche deutlich unterhalb des Fermi-Niveaus gesunken sind. Die daraus resultierende negativ geladene Raumladungszone mit stationären Ladungsträgern sorgt für

## 1 Theoretische Grundlagen

die Form der Bandverbiegung zwischen Kern und Oberfläche. Die Breite  $d_{\text{RLZ}}$  dieser Verarmungszone ohne frei bewegliche Ladungsträger an der Oberfläche des Drahtes hängt wie folgt von der Dotierstoffkonzentration  $N_A$  ab [Sze81]:

$$d_{\text{RLZ}}(N_A) = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r\phi_s}{e \cdot N_A}} \quad (1.22)$$

Die dort einzusetzende relative Permittivität  $\epsilon_r$  von GaAs ist 13 [Mei78]. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  für eine gegebene Dotierstoffkonzentration  $N_A$  wird damit wie folgt modelliert:

$$\sigma = \begin{cases} N_A \cdot e \cdot \mu & \text{im Kern ohne Verarmung} \\ 0 & \text{in der Verarmungszone } d_{\text{RLZ}} \end{cases} \quad (1.23)$$

Die spezifische Leitfähigkeit wird über den Querschnitt des nicht verarmten Kerns des Drahtes integriert und auf eine Dimension zu  $\sigma_{\text{1D}}$  reduziert.

$$\sigma_{\text{1D}} = N_A \cdot e \cdot \mu \cdot \pi (r_{\text{Nanodraht}} - d_{\text{RLZ}})^2 \quad (1.24)$$

Hierbei ist  $\mu$  die Beweglichkeit der Ladungsträger im GaAs. Sie ist abhängig von der Dotierkonzentration und kann gemäß der Hilsum-Formel [Hil74] mit  $\mu_0 = 450 \text{ cm}^3/\text{Vs}$  [Mei78] genähert werden:

$$\mu(N_A) = \mu_0 \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{N_A/10^{18} \text{ cm}^{-3}}} \quad (1.25)$$

Für ein homogenes Stück Nanodraht der Länge  $L$  ergibt sich ein Widerstand von:

$$R = \frac{L}{\sigma_{\text{1D}}} = \frac{1}{N_A \cdot e \cdot \mu(N_A)} \cdot \frac{L}{\pi (r_{\text{Nanodraht}} - d_{\text{RLZ}})^2} \quad (1.26)$$

Der Widerstand zwischen zwei Positionen  $l_1$  und  $l_2$  entlang eines inhomogenen Nanodrahts lässt sich analog berechnen durch:

$$R_{12} = \int_{l_1}^{l_2} \frac{1}{\sigma_{\text{1D}}(l)} dl = \int_{l_1}^{l_2} \frac{1}{N_A(l) \cdot e \cdot \mu(N_A(l))} \cdot \frac{1}{\pi (r_{\text{Nanodraht}}(l) - d_{\text{RLZ}}(l))^2} dl \quad (1.27)$$

Diese Beziehung wird im Kapitel 4 dazu verwendet, Widerstandsprofile  $R(l)$  entlang von Nanodrähten, mit Kenntnis des Radius  $r(l)$  unter der Annahme einer axialen Dotierstoff-Verteilung  $N_A(l)$  zu modellieren. Durch Vergleich mit Messdaten wird die Dotierung  $N_A$  der experimentell untersuchten Nanodrähte abgeschätzt.

## 2 Experimenteller Aufbau

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendete REM-Multi-spitzen-RTM-Kombinationsapparatur. Die Basis bildet ein Ultrahochvakuum-System, welches den Betrieb des REM sowie in-situ-Probenpräparation als auch Proben- und Spitzen-Reinigung erlaubt. Da der Aufbau der Apparatur ausführlich in [Zub13] nachzulesen ist, werden hier nur die wichtigsten Eigenschaften und Funktionen der einzelnen Komponenten erläutert und Weiterentwicklungen der Messelektronik vorgestellt, welche zur erfolgreichen Anwendung der Vierpunkt-Messmethode notwendig sind.

### 2.1 Das Ultrahochvakuum-System

Das UHV-System besteht aus drei Kammern, einer Analysekammer mit RTM und REM, einer Präparationskammer mit Verdampfern und Probenablagen, sowie einer Schleuse, um Proben und Spitzen einzuschleusen. In Abbildung 2.1 sind die Hauptbestandteile des Systems gekennzeichnet.

Im normalen Betrieb wird in Präparations- und Analysekammer ein Basisdruck zwischen  $5 \cdot 10^{-10}$  und  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar mittels Ionengetterpumpen und Titan-Sublimationspumpen gehalten. Zum Abpumpen der Anlage oder einzelner Kammern von Raumdruck wird ein zweistufiges System aus einer Scrollpumpe und einer Turbomolekularpumpe verwendet. Die gesamte Anlage ist durch vier Luftdämpfungsfüße vom Typ Newport I-2000 von Bodenschwingungen entkoppelt.

Proben sowie Tunnelspitzen auf Probenhalter-ähnlichen Spitzenparkstationen können über die Schleusenkammer von Raumdruck in die Präparationskammer überführt werden, ohne das Vakuum in Präparations- und Analysekammer zu brechen. Die Präparationskammer ermöglicht die Lagerung von Proben und Spitzen im UHV in einer Parkstation für bis zu acht Probenhalter. Proben und Spitzen können in dieser Kammer resistiv geheizt werden. Ein externes Infrarot-Pyrometer ermöglicht die Überwachung der Temperatur von Silizium-Proben im Bereich von etwa 400°C bis 1500°C. Des Weiteren bietet die Präparationskammer mit Elektronenstrahl-Verdampfern und Quarzkristall-Mikrowaage zur Bestimmung von Aufdampf-Raten alle Voraussetzung zur in-situ Probenpräparation per Molekularstrahlepitaxie. Diese wurden aufgrund von



## 2 Experimenteller Aufbau

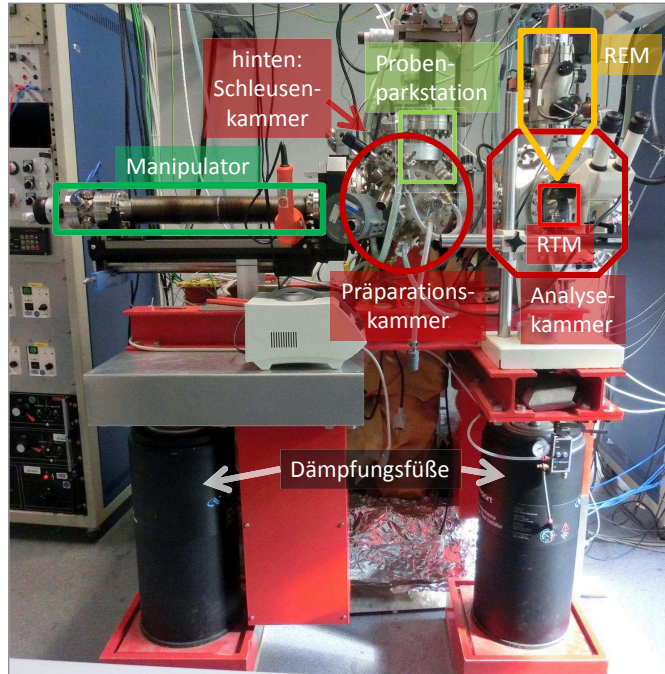


Abbildung 2.1: REM/RTM Kombinationsapparatur. Die einzelnen Kammern des UHV-Systems sowie die wichtigsten Komponenten sind markiert.

Verwendung extern hergestellter Proben in dieser Arbeit nicht genutzt. Ein Präzisions-Manipulator dient zum Probentransport zwischen Parkstation in der Präparations-Kammer und Multispitzen-RTM in der Analyse-kammer. Mittels Spitzenwechselgabel dient er ebenfalls zum Austausch der einzelnen Tunnelspitzen im RTM.

Die Analyse-kammer ist das Herzstück der Anlage. In ihr befindet sich das Multispitzen-RTM, montiert auf dem unteren Abschlussflansch. Die Elektronensäule des REM ist an der Oberseite der Kammer angebracht und auf die Mitte des RTM ausgerichtet. Dies erlaubt die Abbildung von Proben welche sich im RTM befinden, sowie die Überwachung und präzise Positionierung der einzelnen RTM Spitzen zueinander und zu Strukturen auf der Probe. Ein Sekundärelektronendetektor (SED) sitzt schräg neben der Elektronensäule. Um mechanische Schwingungen zwischen RTM und REM zu minimieren, ist die Analyse-kammer aus einem massiven Edelstahlblock gefräst worden. Die hohe Stabilität und Masse der Kammer ermöglichen eine gute Abbildung der Proben im RTM durch das REM.

## 2.2 Das Rasterelektronenmikroskop

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) ist durch seine hohe Auflösung und sehr variable Vergrößerung gut einsetzbar, um RTM Spitzen von makroskopischen Distanzen von einigen Millimetern gezielt an Nanostrukturen heranzubringen. Die Abbildung geschieht dabei durch einen fokussierten Elektronenstrahl, welcher den abzubildenden Bereich abrastert. Dieser Primärstrahl erzeugt beim Auftreffen Wechselwirkungen mit der Probe, setzt beispielsweise Sekundärelektronen frei. Punkt für Punkt wird ein ausgesuchtes Signal, wie die Ausbeute an Sekundärelektronen, detektiert und mittels Messrechner aufgezeichnet. Abbildung 2.2 zeigt ein Funktionsdiagramm des REM mit den wichtigsten Komponenten.

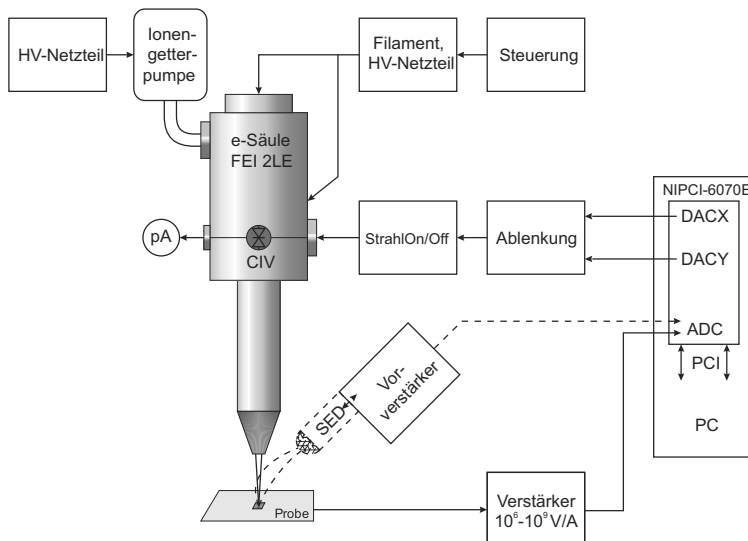


Abbildung 2.2: Komponenten des REM. Eine Elektronenkanone erzeugt einen fokussierten Elektronenstrahl, welcher computergesteuert über die Probe rastert. Sowohl Sekundärelektronen als auch Probenstrom können als Signalquelle zum Abbilden verwendet werden. Adaptiert von [Zub13].

### 2.2.1 Die Elektronenkanone

In der REM-Multispitzen-RTM-Kombinationsapparatur wird zur Erzeugung des Primärstrahls eine ultrahochvakuumtaugliche Elektronenkanone mit zwei elektrostatischen Linsen eingesetzt (FEI 2LE Column). Elektronen werden mittels elektrischen

## 2 Experimenteller Aufbau

Felds aus einem thermischen Feldemitter (TFE) mit niedriger Austrittsarbeit gezogen, beschleunigt und durch zwei Linsen und eine Apertur zu einem fokussierten Elektronenstrahl geformt. Dieser hat einem Strahlstrom von typischerweise 0,1 bis 1 nA und einem Durchmesser bis hinunter zu 20 nm. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 1 und 25 kV gewählt werden, wobei höhere Spannungen zwar die Auflösung verbessern, gleichzeitig jedoch den maximalen Bildbereich einschränken und potentiell stärkere Schäden an den betrachteten Proben verursachen können. Die Ablenkung des Strahls zum Rastern erfolgt durch ein elektrostatisches Deflektor-Oktupol am Ende der Elektronenkanone. Es sind Bildbereiche von 2  $\mu\text{m}$  bis etwa 20 mm Breite bei dem Arbeitsabstand von etwa 25 bis 30 mm zwischen Elektronenkanone und Probe im RTM möglich. Der Elektronenstrahl kann durch das Aktivieren eines „Beam-Blankers“ innerhalb der Elektronenkanone abgefangen werden, um im Multispitzen-RTM Messungen ohne den direkten Einfluss hochenergetischer Elektronen vorzunehmen.

### 2.2.2 Kontrastmechanismen im Rasterelektronenmikroskop

Während die Ortsauflösung durch den sich bewegenden fokussierten Elektronenstrahl erzeugt wird, kann das letztendlich bildgebende Signal aus vielfältigen Möglichkeiten ausgewählt werden.

Meist werden **Sekundärelektronen** detektiert, welche vom hochenergetischen Elektronenstrahl aus der Oberfläche der Probe geschlagen werden. Dabei dient in der Kombinationsapparatur ein Channeltron als Sekundärelektronendetektor (SED). Die Auflösung des Sekundärelektronenbildes ist hauptsächlich durch die Breite des fokussierten Primärstrahls gegeben, da Sekundärelektronen, welche in Eindringtiefen von mehr als ein paar Nanometern freigesetzt werden, nicht bis zur Oberfläche dringen. Der Bildkontrast der Sekundärelektronen kommt durch verschiedene Mechanismen zu Stande. Einerseits hängt die Sekundärelektronenausbeute vom Material des betrachteten Objekts ab. Andererseits beeinflusst die Position des SED das Erscheinungsbild der Abbildung der Topografie der Probe stark. Flächen, die zum Detektor hin geneigt sind, erscheinen heller, abgewandte dunkler. Objekte scheinen Schatten zu werfen, wenn sie sich im Weg der Sekundärelektronen zum SED befinden. Im resultierenden REM Bild bekommt man den Eindruck, von oben, entlang des Primärstrahls auf die Probe zu schauen, während sie von dem SED her „beleuchtet“ wird. Durch die Anbringung des SED unter 45° zum Primärstrahl in der verwendeten Apparatur hat man einen starken topografischen Kontrast. RTM Spitzen „werfen Schatten“, welche z.B. zur Abschätzung des Abstands zur Probe eingesetzt werden können (Abbildung 2.3(a)).

Alternativ kann in der Kombinationsapparatur der **Probenstrom** oder der Strom an einer RTM-Spitze während des Rasterns des Elektronenstrahls abgebildet werden. Dies gibt, je nach betrachteter Probe, verschiedene Kontraste und Aufschluss über Merkmale der Proben, die in der Abbildung mit SED nicht sichtbar werden. Ein Beispiel für dies

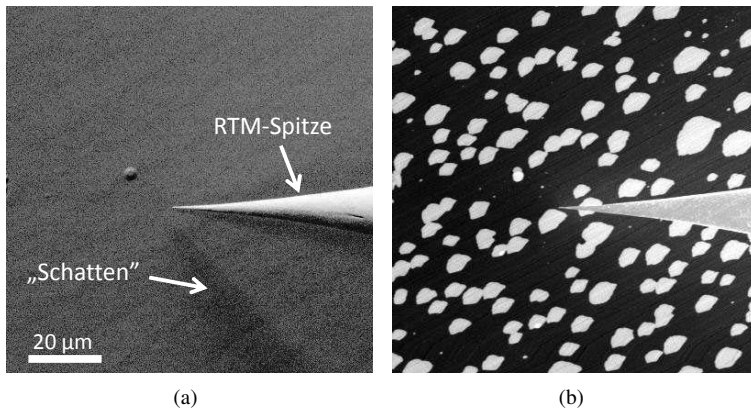


Abbildung 2.3: REM Abbildung einer Tunnelspitze über einer Pt(111) Oberfläche, gleichzeitig aufgenommen mit zwei verschiedenen Signalquellen. (a) Das Sekundärelektronenbild zeigt die Topografie durch Flächenneigungskontrast und scheinbaren Schattenwurf. (b) Die Abbildung mittels Probenstrom offenbart verschieden rekonstruierte Gebiete des Platinkristalls.

ist in Abbildung 2.3(b) zu sehen. Aufgrund der vergleichsweise geringen Bandbreite zur Messung des Probenstroms (Femto DLPCA-200 mit 1,2 kHz bei  $10^9$  V/A) ist die Abbildung mit Probenstrom langsamer als mit dem Sekundärelektronensignal.

Kontaktiert man Strukturen auf der Probe mit RTM Spitzen, so dass Strom durch diese fließt, kann man auch den Stromfluss in Abhängigkeit des rasternden Elektronenstrahls aufzeichnen. Ein **elektronenstrahlinduzierter Strom** (electron-beam-induced current, EBIC) kann auftreten, wenn der Strahl beispielsweise eine Verarmungszone im  $p$ - $n$ -Übergang einer Halbleiterstruktur trifft und dort Elektron-Loch-Paare generiert. Diese Abbildungsmethode wurde an GaAs-Nanodrähten eingesetzt (Abschnitt 4.3).

## 2.3 Das Multispitzen-Rastertunnelmikroskop

Der Aufbau des Multispitzen-Rastertunnelmikroskops (RTM) ist in [Zub13] ausführlich beschrieben, weswegen hier nur die für die Experimente wichtigen Eigenschaften der Apparatur erläutert werden.

### 2.3.1 Der mechanische Aufbau

Das Funktionsprinzip basiert auf dem Besocke BEETLE-STM [Bes87], mit einigen Modifikationen. Unten im RTM liegt die Probe, montiert auf einem Probenhalter nach Bauart der Firma SPS-CREATEC GmbH. Darüber befinden sich die Raster-Einheiten. Jede RTM-Einheit besitzt einen Ring, welcher von drei Röhrenpiezoscannern getragen wird. Mit diesen wird die für den Rastertunnelbetrieb nötige feine laterale Bewegung ermöglicht. Des Weiteren kann ein Ring grob lateral bewegt werden, mittels schneller „slip-stick“ Bewegungen der Piezoscanner. Vier unabhängige RTM-Einheiten mit unterschiedlichem Ringdurchmesser sind im Vierspitzen-RTM ineinander geschachtelt (Abbildung 2.4(a)).

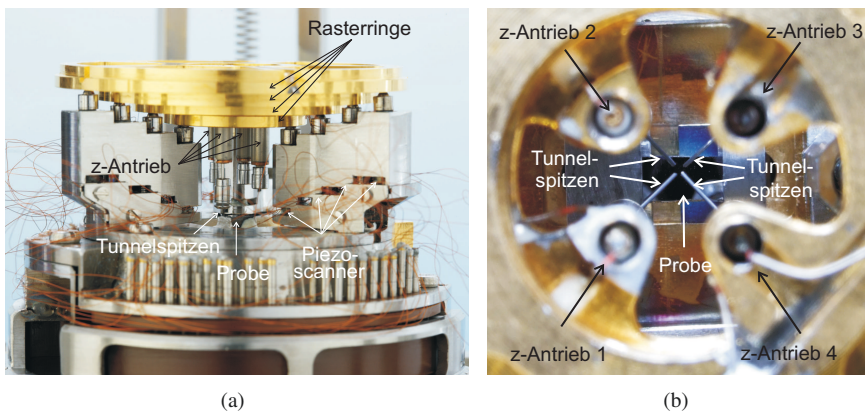


Abbildung 2.4: (a) Seitenansicht des Multispitzen-RTM. (b) Sicht von oben durch die Rasterung auf die Spitzen des RTM. Adaptiert von [Zub13].

Jeder Ring trägt einen z-Antrieb, welcher für die feine Abstandsregelung im Tunnelbetrieb, und auch für die Grobannäherung der Spitzen per „slip-stick“ verwendet wird. Jede RTM-Einheit kann grob um einige mm in x- und y-Richtung verfahren werden und hat einen großen z-Hub von etwa 5 mm. Ohne Verwendung von „slip-stick“ Bewegungen ist der Rasterbereich  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  in y und x, sowie der z-Arbeitsbereich  $2\mu\text{m}$ .

Damit die vier Spitzen zu elektrischen Messungen zusammen gebracht werden können, sind sie im Winkel von  $45^\circ$  zur Probenoberfläche an magnetischen Spitzenhaltern am Ende der z-Antriebe angebracht. Sie alle sind auf das Zentrum des RTM ausgerichtet (Abbildung 2.4(b)). Der Wechsel der Tunnelspitzen ist im UHV möglich mittels eines Spitzenwechsel-Werkzeugs (siehe Abschnitt 2.4.3).

Um das RTM für den Tunnelbetrieb mechanisch von der Vakuumkammer zu entkoppeln befindet sich der gesamte Messkopf auf einer an drei Stahlfedern aufgehängten und

mit Wirbelstrombremsen gedämpften Platte in der Analysekammer des UHV Systems. Damit das RTM nicht gegenüber der Elektronensäule des REM schwingt, kann die Schwingungsdämpfung deaktiviert werden und die Platte mit dem Messkopf starr mit der Vakuumkammer verbunden werden. Dann wirkt noch immer die Luftdruckdämpfung der gesamten Vakuumanlage. Des Weiteren kann der Messkopf durch Scherpiezos auf dieser Platte verschoben werden, um ihn zur REM-Säule ausrichten zu können.

Mit voller Dämpfung des RTM-Kopfes ist mit jeder RTM-Einheit atomare Auflösung möglich. Die durchschnittliche Drift in xy-Richtung wurde exemplarisch an der dritten RTM-Einheit gemessen und betrug ca.  $1,8 \text{ \AA}/\text{min}$ . Drift in z-Richtung liegt in der gleichen Größenordnung [Zub13]. Diese niedrigen Driftwerte machen elektrische Messungen an Nanostrukturen mit sicherem Auffinden der Kontaktposition und ohne Verlust des Kontakts während der Messdauer möglich.

### 2.3.2 Multispitzen-Messelektronik – Die „Black Box“

Zum Betrieb mehrerer Tunnelspitzen gleichzeitig, sowie für elektrische Messungen an Nanostrukturen ist es nicht ausreichend, nur eine Spannung an Spitze oder Probe anzulegen und mit einem Transimpedanzwandler den Strom gegen Messerde zu messen, wie es bei einem Einspitzen-RTM üblich ist. Um das Multispitzen-RTM effektiv nutzen zu können, muss man an den Spitzen verschiedene Potentiale anlegen können und gleichzeitig mit jeder Spitze individuell Tunnelströme messen. Für elektrische Messungen an Nanostrukturen, bei welchen das Multispitzen-RTM als Nanoprober fungiert, muss es zudem noch möglich sein, Spitzen zur Potentialmessung statt zur Strommessung einzusetzen. Es ist zwar möglich, mittels Bestimmung des Nulldurchgangs einer spannungsabhängigen Strom-Messung das Potential einer Struktur zu messen, jedoch erlaubt diese Methode nicht, Strom-Spannungskennlinien mit variierendem Stromfluss zu messen. Eine direkte, möglichst stromfreie Potentialmessung ist erforderlich. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die notwendige Funktionalität. Diese Fähigkeiten haben wir durch die Erweiterung des Transimpedanzwandlers mit der in Abbildung 2.6 gezeigten Zusatzelektronik für jede Tunnelspitze realisiert. Die Elektronik wurde in Zusammenarbeit mit H. Neuhauf vom ICS-TAE des Forschungszentrums Jülich basierend auf der in [Zub13] beschriebenen Schaltung entwickelt und aufgebaut. Sie befindet sich zur Abschirmung zusammen mit dem Transimpedanzwandler in einem Metallgehäuse, im folgenden „Black Box“ genannt. Alle Tunnelspitzen wurden mit jeweils einer Black Box ausgestattet. Ebenfalls kann die Probe über eine derartige Elektronik angeschlossen werden.

Die Funktionsweise der Schaltung in der Black Box wird im Folgenden genauer beschrieben. Herzstück ist ein Transimpedanzwandler des Typs DLPCA-200 der FEMTO Messtechnik GmbH, nachfolgend „Femto“ genannt, mit variabler Verstärkung von  $10^3$  bis  $10^9 \text{ V/A}$  zur Tunnelstrommessung, welche wählbar über digitale

## 2 Experimenteller Aufbau

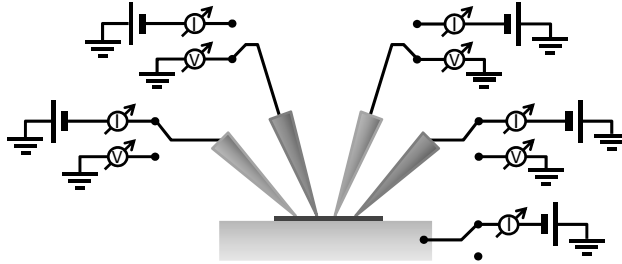


Abbildung 2.5: Für den Betrieb von vier Tunnelspitzen mit individuellen Tunnelspannungen sind auf Potential gelegte Vorverstärker zur Tunnelstrom-Messung notwendig. Vierpunktmessungen machen eine Trennung vom Vorverstärker und eine hochohmige Potentialmessung bei ausgewählten Spitzen erforderlich.

Ansteuerung per digitaler Schnittstelle (DIO) ist. Die Messleitung zur Tunnelspitze ist zur Strommessung mit dem Eingang des Femto verbunden. Diese Verbindung kann jedoch durch ein Relais geöffnet werden. Zudem hat die Black Box eine Verbindung zur Messerde der Vakuumkammer, welche im einfachsten Fall auch an der Probe anliegt.

Am Eingang des Femto liegt das Potential seines Gehäuses an. Um die Tunnelspitze nun auf ein definiertes Potential  $U_{bias}$  gegenüber der Messerde zu legen, wird am Femto dieses vorgegebene Potential  $U_{bias}$  angelegt. Dies erfordert eine Stromversorgung des Wandlers und der Zusatzelektronik mit zwei separaten Netzteilen, deren Ausgangsspannungen voneinander unabhängig sind. Ein Differenzverstärker sorgt dabei für die Entkopplung des Femto-Potentials, um nicht den Tunnelstrom direkt über den Bias Eingang abzuleiten und auch bei mehreren mA Spitzenstrom das Potential am Femto nicht einbrechen zu lassen. Die Bandbreite dieses Verstärkers ist durch ein schwaches RC-Glied herabgesetzt, um hochfrequente Schwingungen der Messelektronik aufgrund des empfindlichen Femto Transimpedanzwandlers zu verhindern. Das am Femto angelegte Potential  $U_{bias}$  muss vom Ausgangssignal  $U_I + U_{bias}$  des Wandlers abgezogen werden, um ein Messsignal bezüglich der Messerde zu erhalten. Dazu dient ein Differenzverstärker. Nachgeschaltet befindet sich noch ein aktiver 10kHz Tiefpass zur Rauschminimierung vor dem Ausgang des  $U_I$  Signals aus der Black Box. Somit kann man an einer Spitze ein Potential  $U_{bias}$  vorgeben und gleichzeitig den Strom  $I$  durch die Spitze messen. Zu beachten ist, dass der Femto einen Innenwiderstand von  $50\Omega$  bis  $15k\Omega$ , je nach gewählter Verstärkung, hat, welcher bei elektrischen Zweipunktmessungen als Reihenwiderstand zur gemessenen Probe wirkt.

Um nun eine Spitze zur Potentialmessung verwenden zu können ist ein Impedanzwandler mit der Messleitung verbunden. Dieser Spannungsfolger basiert auf dem Operationsverstärker OPA111 von Texas Instruments mit einem hohen Eingangswiderstand von  $10T\Omega$  bei einer Kapazität von  $3pA$ , was eine nahezu stromfreie Spannungsmessung ermöglicht. Zur stromfreien Potentialmessung an Proben muss die Messleitung

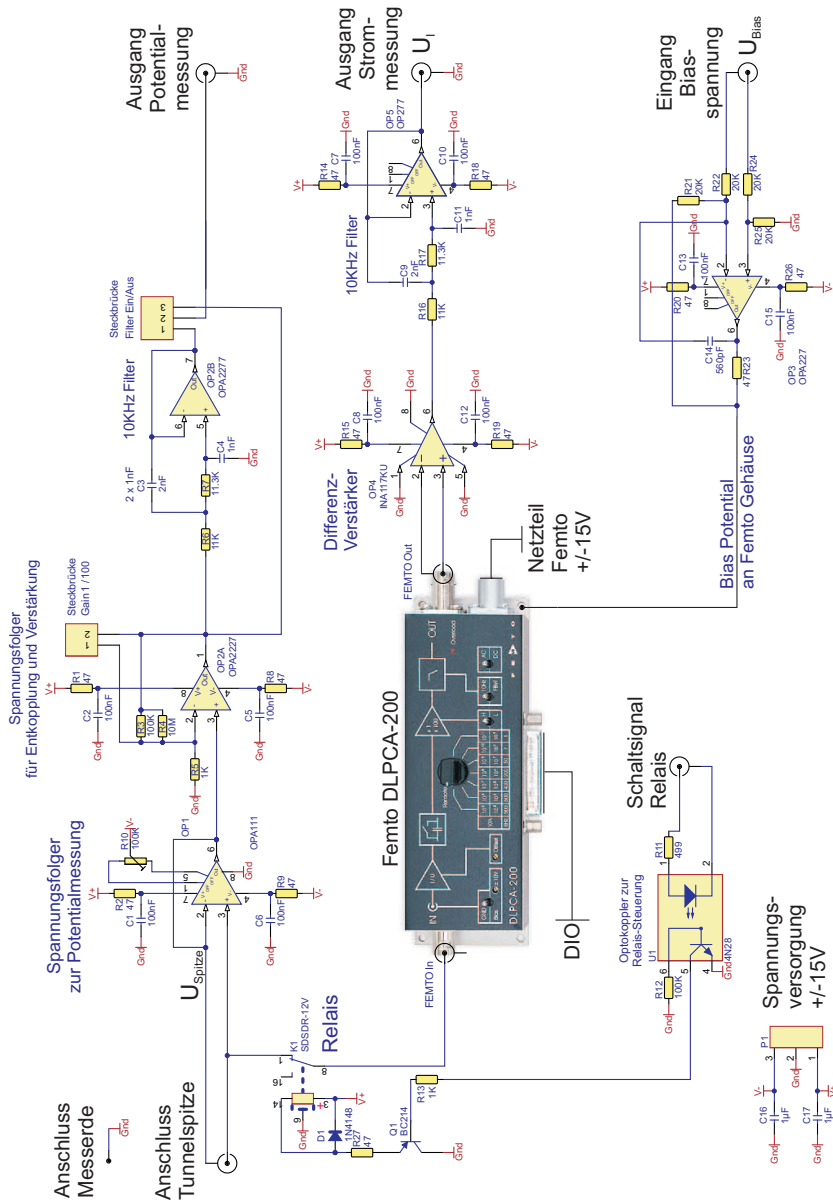


Abbildung 2.6: Erweiterung der Messelektronik in der „Black Box“, um zwischen Potentialmessung und Strommessung umzuschalten und um Potential an Tunnelspitzen während der Strommessung anzulegen.



## 2 Experimenteller Aufbau

zudem mittels Relais vom Strom-Spannungs-Wandler getrennt werden. Bei geschlossenem Relais gibt der Spannungsfolger das Potential  $U_{Spitze} = U_{bias}$  aus, und bei geöffnetem Relais das Potential  $U_{Spitze} = U_{Mess}$  der mit der Spitze kontaktierten Struktur. Um Rauschen und kapazitive Ströme sowohl bei Strom- als auch bei Potentialmessungen zu verringern, ist die Messleitung bis kurz vor der RTM Spitze mit einer Schirmung umgeben, welche von dem Spannungsfolger auf dem gleichen Potential  $U_{Spitze}$  wie der Innenleiter gehalten wird. Bevor das Potentialmesssignal von der Black Box zur Aufzeichnung mittels Messrechner ausgegeben wird, ist noch ein Impedanzwandler zwischengeschaltet, um die Abschirmung der Messleitung nicht direkt mit dem Messrechner zu verbinden. Bei diesem Wandler kann per Steckbrücke in der Black Box zwischen einer Verstärkung von 1 oder 100 für das Signal gewählt werden. Wie auch bei dem Ausgang für  $I_f$  ist ein aktiver, in diesem Fall durch eine Steckbrücke zuschaltbarer 10kHz Tiefpass am Ausgang  $U_{Spitze}$  vorhanden. Um, passend zu der Verstärkung des Potentialsignals auch das Potential  $U_{bias}$  anzupassen, kann am Eingang für die Biasspannung ein externer Spannungsteiler hinzugefügt werden (nicht im Schaltplan Abb. 2.6 enthalten). Dieser Spannungsteiler reduziert das Biasspannungssignal auf 1/100. Somit werden exaktes Ansteuern und Auslesen von Potentialen bis 100 mV möglich.

### 2.3.3 Datenerfassung

Die Anbindung der Messelektronik an die Messrechner erfolgt über Datenerfassungsplatinen des Typs PC32 von Innovative Integration. Eine Messkarte je RTM-Einheit wird verwendet. Sie bieten vier Digital-Analog-Konverter (DAC) zur Steuerung der Bias-Spannung und, verstärkt durch Hochspannungsverstärker, der Bewegungen der Piezos im RTM. Vier Analog-Digital-Konverter (ADC) werden genutzt zur Erfassung von Strom- und Potentialmessung der jeweiligen Tunnelspitze, sowie zur Aufzeichnung weiterer Signale. Die DAC und ADC haben eine Präzision von 16 Bit auf einem Bereich von  $\pm 10$  V. Somit ist eine Auflösung bis 300  $\mu$ V möglich.

Des Weiteren besitzt die Messkarte einige digitale Ein- und Ausgänge sowie einen digitalen Signalprozessor (DSP), auf dem unter anderem die Abstandsregelung (Feedback) beim Tunneln geschieht. Die Messkarte ist per ISA-Schnittstelle im Messrechner angeschlossen und wird von einer modifizierten Version der kommerziellen Einspitzen-RTM-Software STMAFM 1.4 der SPS-CREATEC GmbH gesteuert. Für jede RTM-Einheit des Multispitzen-RTM wird eine eigene Instanz dieses Programms benötigt, die mit der dazugehörigen Messkarte kommuniziert. Die Software erlaubt neben der Aufnahme von RTM-Bildern auch Spektroskopie-Messungen. Vorgegebene Muster für die Bewegung der Spitze in z-Richtung, kombiniert mit Spannungsprofilen für das Spitzenpotential, oder auch mit Umschalten der Black Box in den Potentialmessbetrieb sind möglich. Spektroskopie-Messungen mehrerer RTM-Einheiten mit verschiedenen Mustern können synchronisiert ablaufen, um Mehrpunkt-Messungen zu ermöglichen. Weitergehende Informationen über die Funktionsweise der Software und die Anpassungen für den Multispitzenbetrieb sind in [Zub13] zu finden.

## 2.4 Tunnelspitzen

Ein Multispitzen-RTM hat spezielle Anforderungen an die Geometrie der verwendbaren Tunnelspitzen. Dies liegt zum einen an der Montage mit  $45^\circ$  zur Probennormalen, und andererseits an der Notwendigkeit, die Spitzen mit ihren Apexen aneinander anzunähern. Damit die Spitzen dabei nicht mit der Probe oder miteinander an einer breiteren Stelle des Spitzendrahts kollidieren, müssen sie ein hohes Seitenverhältnis zwischen Länge des geätzten Bereichs und Durchmesser des Spitzendrahts von mindestens 1:1 aufweisen. Im Folgenden sind die zwei verwendeten Spitzenarten und ihre Eigenschaften erläutert.

### 2.4.1 Wolframspitzen

Meist wurden im Laufe dieser Arbeit nasschemisch geätzte Wolframspitzen verwendet. Diese bieten neben guter mechanischer Stabilität und geringen Radien am Apex, auch für den Mehrspitzenbetrieb gut geeignete geometrische Proportionen. Die Spitzen wurden mit dem in [Zub13] beschriebenen Verfahren hergestellt, welches eine gute Reproduzierbarkeit und Ausbeute an verwendbaren Spitzen sowie kleine erzielbare Radien von 50nm und kleiner am Apex bietet. Das Verfahren wurde zur Erzeugung längerer Spitzen mit höherem Seitenverhältnis durch eine Steigerung der Eintauchtiefe in die Ätzlösung von 1,5mm auf 2mm optimiert. Das hohe Seitenverhältnis einer so geätzten Spitze ist in Abbildung 2.7(a) zu sehen.

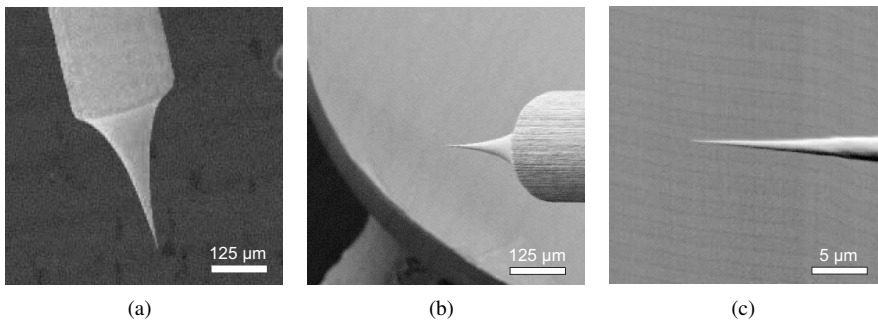


Abbildung 2.7: (a) Eine Wolframspitze in Seitenansicht mit dem REM. Die große Länge des geätzten Bereichs ist gut sichtbar. (b) und (c) zeigen eine Wolframspitze, montiert unter  $45^\circ$  im Multispitzen-RTM, abgebildet mit dem REM in verschiedenen Vergrößerungen.

Vor dem Einbau der Wolfram-Spitzen im Rastertunnelmikroskop werden sie in-situ im UHV thermisch gereinigt, um die natürliche Wolfram-Oxidschicht von der Oberfläche

## 2 Experimenteller Aufbau

zu entfernen. Dies geschieht durch direktes resistives Heizen. Der Spitzendraht wird dazu in Kontakt zu einem Wolframfilament, einer Drahtschleife an der Probenparkstation, gebracht und durch einen Stromfluss geheizt. Einige Sekunden wird die Spitze bei etwa 3 bis 5 A gelbglühend gehalten, wobei ein Druckanstieg über  $10^{-8}$  mbar beim Heizen vermieden wird. Dies ist ausreichend, da ab einer Temperatur von  $725^{\circ}\text{C}$  das Wolframoxid reduziert und desorbiert wird [Che08], und ebenfalls Wasser und organische Kontaminationen von der Spitzenoberfläche entfernt werden.

Die sehr dünnen Spitzen sind aufgrund ihrer Montage unter  $45^{\circ}$  gut geeignet zum Kontaktieren von Proben im Multispitzen-RTM, da sie sich beim Druck auf die Probe elastisch verformen können. Die dazu notwendige Kraft ist gering, denn die Federkonstante der Wolframspitzen liegt nach finite-Elemente-Simulationen im Bereich von nur  $50\text{ N/m}$ . Es hat sich experimentell gezeigt, dass oftmals z-Auslenkungen bis etwa  $200\text{ nm}$  zum Aufdrücken der Spitze auf eine Probe ohne inelastische Verformung möglich sind. Ein Beispiel für derartige elastische Verformung ist in Abschnitt 3.4 bei der Kontaktierung von Graphen auf  $\text{SiO}_2$  zu sehen. Ebenso ist die mit dem Druck einhergehende Beschädigung der Oberfläche gering. 20 Nanometer aufdrücken auf eine Si (111)-Oberfläche resultiert nur in sichtbaren Beschädigungen der obersten atomaren Lagen, ohne in das Substrat einzudringen. Meist ist direkt im Anschluss an das Kontaktieren noch immer das Tunneln mit atomarer Auflösung auf Silizium möglich.

Jedoch haben die dünnsten verwendeten Spitzen oft mechanische Instabilitäten gezeigt. Dies äußerte sich beim Tunneln durch ein Springen in und aus dem Kontakt zur Probe. Erst durch Abstumpfen, beispielsweise durch Kontaktieren und hohen Stromfluss zu einer Platinkristallprobe, wurden diese Spitzen verkürzt und verwendbar.

### 2.4.2 Goldspitzen

In einigen Experimenten wurden alternativ zu Wolframspitzen auch Goldspitzen eingesetzt, um besseren, stabileren Kontakt zu Graphen-Schichten zu erhalten. Zur Aufnahme von hochauflösenden RTM-Abbildungen eignen sich die weichen Spitzen jedoch nicht. Nach [GB07] wurden die Goldspitzen mit Wechselspannung und einer Ätzlösung mit 3 Mol pro Liter NaCl und 1%  $\text{HClO}_4$  in einem elektrochemischen Ätzverfahren präpariert. Die verwendeten Spitzen wurden von Chencheng Xu im Rahmen einer Studienarbeit angefertigt [Xu]. Diese Goldspitzen bieten nicht das Seitenverhältnis, das nötig ist um vier gleichartige Spitzen aneinander anzunähern. Deshalb wurden sie in Kombination mit Wolframspitzen verwendet, wie in Abbildung 2.8(c) zu sehen ist. Die Reinigung dieser Spitzen im Vakuum beschränkte sich auf das Ausheizen der Schleusenkommer mitsamt Spitzen bei  $150^{\circ}\text{C}$ , da das resistive Heizen, wie bei Wolframspitzen angewendet, zum Schmelzen führen würde und andererseits auf dem Edelmetall keine störende Oxidschicht zu erwarten ist.

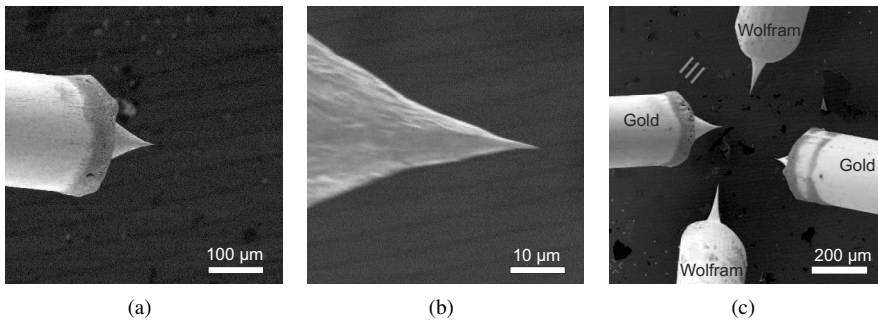


Abbildung 2.8: Eine Goldspitze, montiert im Multispitzen-RTM, und abgebildet mit REM in verschiedenen Vergrößerungen. In (c) ist das Multispitzen-RTM bestückt mit zwei Gold- und zwei Wolframspitzen.

### 2.4.3 Spitzenwechsel

Der Verschleiß an Tunnelspitzen ist im Multispitzen-RTM hoch. Harter Kontakt zwischen Spitzen und der Probe kann zu inelastischer Verbiegung der Spitzen führen. Dies kam nicht nur durch Bedienungsfehler, oder bei unvorsichtigen Grobbewegungen, bei Software-Fehlern oder mechanischen Schwingungen der Anlage vor, sondern manchmal auch durch Leitfähigkeitsmessungen, für die eine Spitze kontrolliert auf die Probe gedrückt wurde. Sobald nicht mehr der Apex einer Spitze, sondern eine Knickstelle entlang der Spitze zuerst in Kontakt mit der Probe kommt, ist die Spitze für Mehrspitzenmessungen ungeeignet. Ebenso können zu hohe Ströme die Spitzen abstumpfen oder zerstören. Manchmal kann man eine verbogene Spitze mit einer weiteren Spitze richten, oft aber ist der Austausch die bessere Lösung.

In-situ Spitzenwechsel ist aufgrund von magnetischen Spitzenhaltern im RTM und einer ebenfalls magnetischen Spitzenwechselgabel nach ein wenig Übung eine wenig aufwendige Wartungsarbeit. Bis zu 16 neue Spitzen können auf zwei Spitzenparkstationen in der Präparationskammer gelagert werden. Zerstörte oder unbrauchbare Spitzen werden mit dem Spitzenwechselwerkzeug aus dem RTM geholt und in einem Abfallbehälter an der Spitzenparkstation entsorgt.

Vor der Aufnahme einer Spitze von der Spitzenparkstation sollte die Spitze mit dem Spitzenwechselwerkzeug passend für die gewählte RTM-Einheit gedreht werden, um nach dem Einbau zur Probe zu zeigen. Wolfram-Spitzen müssen durch Heizen von Wolframoxid befreit werden, wie in 2.4.1 beschrieben. Zum Einbau der Spitze muss der Manipulatorarm um 180° gedreht werden, so dass die Spitze nach unten zeigt und korrekt für den Einbau in das RTM ausgerichtet ist. Dann wird sie im Spitzenwechselwerkzeug vorsichtig in das aus der Federung heraus abgesenkte Multispitzen-RTM gefahren. Unter Beobachtung durch das REM auf niedrigster Vergrößerung, durch die

## *2 Experimenteller Aufbau*

Fenster und durch ein vor der Vakuumkammer stehendes optisches Mikroskop, wird der Spitzenhalter unter dem entsprechenden z-Antrieb positioniert und vorsichtig hineingehoben, bis der Spitzenhalter magnetisch im RTM gehalten wird. Die Gabel des Spitzenwechselwerkzeugs wird zurückgezogen und kann nun verwendet werden, um die Orientierung der Spitze zur Mitte des RTM zu korrigieren. Vor dem ersten Arbeiten mit neuen Spitzen sind sie mit dem REM auf hoher Auflösung auf ihre Eignung zu untersuchen. So können stumpfe oder krumme Spitzen direkt wieder aus dem RTM entfernt und ersetzt werden.

# 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Herstellung von Graphenproben mit der „Scotch-Tape“-Methode eingegangen, mit welcher Graphenflocken auf SiO<sub>2</sub>-Proben abgelegt worden sind. Weiter wird die Deposition von Graphenschichten auf hexagonalem Bornitrid (h-BN) erläutert. Möglichkeiten, Graphen elektrisch zu kontaktieren werden beschrieben, und die gewählte Methode, mittels RTM Spitzen, genauer ausgeführt. Hierbei wird auch auf das Abbilden der Proben mit REM und RTM eingegangen. Da die Graphen auf h-BN Proben bedingt durch den Herstellungsprozess hohe Verunreinigung und Unregelmäßigkeit zeigten, wurden in-situ Reinigungsversuche durchgeführt.

Elektrische Messungen mit dem Multispitzen-RTM an verschiedenen Graphenproben werden präsentiert. Dazu gehören Zweipunkt-Messungen und Messungen nach der Vierpunkt-Methode zur Bestimmung des Flächenwiderstands. Ebenso werden Feldeffektmessungen zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität von Graphen auf h-BN gezeigt und ausgewertet.

Abschließend wird ein Ansatz zum Anheben einer Graphenflocke mittels Multispitzen-RTM gezeigt. Dieser Versuch, elektrische Messungen an freischwebenden Graphen ermöglichen, brachte jedoch keinen Erfolg.

## 3.1 Probenpräparation

Es existieren viele verschiedene Ansätze zur Herstellung von Graphenschichten. Eine ist das Wachstum von epitaktischem Graphen auf einer Oberfläche. So kann unter Vakuumbedingungen oder mittels Gasphasenepitaxie aus Kohlenstoff-haltigen Precursor-Molekülen auf Metalloberflächen wie Kupfer oder Nickel durch thermische Aufspaltung des Precursors Graphen aufgewachsen werden. Auch SiC kann als Ausgangsstoff verwendet werden, um auf seiner Oberfläche, allein durch Erhitzen im Vakuum und Sublimieren des Siliziums aus der Oberfläche Graphen-Lagen zu wachsen [SJZ<sup>+</sup>11].

### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

Einige dieser Herstellungsmethoden ermöglichen große, zusammenhängende Flächen von Graphen zu erzeugen und sind deshalb insbesondere für zukünftige technologische Anwendungen interessant. Für die Erforschung grundlegender intrinsischer Eigenschaften des Graphens weisen derartige Graphenproben jedoch Nachteile auf. Oftmals bekommt man keine atomar perfekten zweidimensionalen Schichten. Ebenso kann eine starke Bindung an das Substrat vorliegen, welche die Eigenschaften des Graphens beeinflusst. Elektrische Messungen an Graphen, welches auf elektrisch leitfähigem Substrat wie einer Metalloberfläche gewachsen ist, sind nicht möglich.

Ein anderer, häufig verwendeter Ansatz zur Herstellung ist das mechanische Abspalten einer einzelnen Lage Graphen von einem Graphit-Kristall. Diese Methode wurde 2004 von A. K. Geim. und K. S. Novoselov zur erstmaligen Herstellung von zweidimensionalem, nur atomar dünnen Graphenschichten verwendet [NGM<sup>+</sup>04] und erbrachte ihnen den Nobelpreis für Physik 2010. Auch in dieser Arbeit wurden Graphenflocken untersucht, welche mittels dieser sogenannten „Scotch-Tape“-Methode gefertigt worden sind. (Siehe Abbildung 3.1(a)).

#### 3.1.1 Die „Scotch-Tape“-Methode

Das wiederholte Spalten eines hochorientierten pyrolytischen Graphitkristalls (HOPG) mittels Falten und Öffnen eines Stücks Klebeband (scotch tape), bis hin zu Graphitfragmenten mit wenigen oder einzelnen Atomlagen Dicke, erlaubt saubere, hochqualitative, jedoch nur maximal etwa 100  $\mu\text{m}$  kleine Graphenflocken zu produzieren.

Durch Aufdrücken des Klebebands werden die dünnen Graphitflocken auf ein Substrat, meist Silizium mit einer 300 nm  $\text{SiO}_2$ -Oberflächenschicht, aufgebracht. Für Forschungszwecke sind die Abmessungen so hergestellter Schichten in der Regel ausreichend. Die Deposition auf einem nichtleitenden Substrat erlaubt zudem eine elektrische Charakterisierung, beispielsweise durch dem lithografischen Aufbau von Testelementen mit Graphen, oder, wie in dieser Arbeit präsentiert, durch direktes Kontaktieren mit einem Multispitzen-RTM.

Die in dieser Arbeit betrachteten Graphenproben wurden von Jan Dauber und Stephan Engels während ihrer Promotionszeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Christoph Stampfer angefertigt. Als Substrat dienten hochdotierte Si-Waferstücke von  $7 \times 7$  mm Größe mit einer 285 nm dicken Schicht  $\text{SiO}_2$  an ihrer Oberfläche. Diese Oxidschicht erlaubt das Auffinden von Graphenflocken mit nur einer einzelnen Atomlage Dicke mittels optischen Mikroskops, wie in Abbildung 3.1(b) zu sehen ist. Des Weiteren dient das Oxid als elektrische Isolierung der Flocke von dem Si-Substrat, um elektrische Messungen am Graphen ohne Leckströme durch das unterliegende Substrat zu ermöglichen. Und zuletzt dient es noch als Gate-Dielektrikum für Feldeffektmessungen, bei denen das Si-Substrat als Back-Gate genutzt wird, um die Ladungsträgerdichte im Graphen

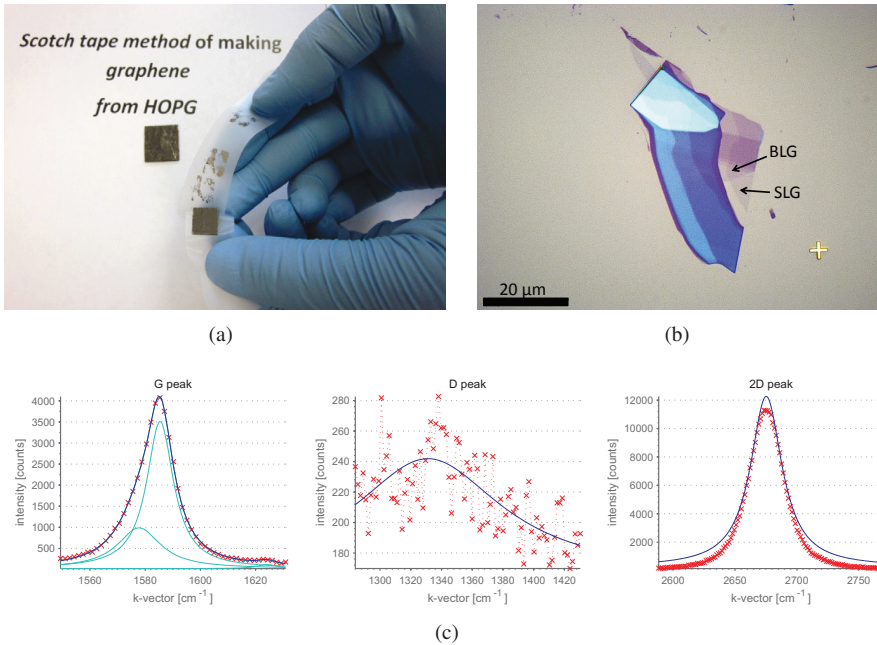


Abbildung 3.1: (a) Durch wiederholtes Spalten von Graphitstücken entsteht Graphen. Aus [SJZ<sup>+</sup>11]. (b) Eine Graphitflocke auf einem oxidierten Si-Substrat, betrachtet mit einem Lichtmikroskop. Durch Interferenz mit der 285 nm dicken Oxidschicht werden auch atomar dünne Bereiche sichtbar. Ein Bereich mit einer Monolage Graphen (SLG) und mit einer Bilage Graphen (BLG) sind markiert. (c) zeigt Mikro-Raman-Spektren des G-, D- und D'-Peaks des Monolagenbereichs, deren Positionen und Intensitäten den Monolagencharakter des Bereichs nachweisen.

zu verändern. Auf dem Substrat ist lithografisch ein Muster aus Gold-Markierungen aufgebracht. Damit kann die Position von Graphen-Flocken angegeben werden, um die Flocken bei folgenden Prozess-Schritten und Experimenten erneut zu finden.

Die Herausforderung besteht darin, unter allen entstandenen Graphitfragmenten auf der Substratoberfläche zunächst jene Flocken zu finden, welche nur noch eine einzelne Atomlage dick sind. Auf einer 300nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist selbst eine Monolage Graphen im Lichtmikroskop sichtbar. Dies ist mit der destruktiven Interferenz zwischen dem auf der Probenoberfläche reflektierten und dem an der Grenzfläche zwischen Si und  $\text{SiO}_2$  reflektierten Licht zu begründen. Der längere optische Weg durch das Graphen bewirkt eine Phasenverschiebung, welche im grünen Spektralbereich des Lichts eine Abschwächung der reflektierten Intensität bis etwa 10% bewirkt [BHCN<sup>+</sup>07]. Auch mit weißem Licht kann man die Kontraständerung mit dem Auge wahrnehmen und so mit dem Lichtmikroskop jene Graphitfragmente suchen, wel-



### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

che nur aus einer Atomlage bestehen. Anschließend kann mit konfokaler Raman-Spektroskopie eine Überprüfung der Schichtzahl stattfinden [GME<sup>+</sup>07]. Abbildung 3.1(b) zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme eines Graphitfragments, welches Gebiete mit Graphen-Monolagen (single layer graphene, SLG) und Bilagen Graphen (BLG) besitzt. In Abbildung 3.1(c) sind Raman-Spektren des G-Peaks, D-Peaks und D'-Peaks des Monolagenbereichs abgebildet. Die Positionen und Intensitäten der Peaks weisen den Monolagencharakter des Bereichs nach.

#### 3.1.2 Graphen auf hexagonalem Bornitrid

Der Ansatz der „Scotch-Tape“-Methode erlaubt auch das Spalten anderer Kristalle, deren Ebenen durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Eines davon ist das zu Graphen isoelektronische hexagonale Bornitrid (h-BN). Zur Reduzierung der Substrat-induzierten Unordnung im Graphen, wie sie bei Graphen auf SiO<sub>2</sub> durch nicht abgesättigte Bindungen und Rauheit der Oberfläche auftritt, kann man für eine einzelne Graphenflocken eine atomar flache, isolierende Schicht von h-BN als Unterlage wählen. Dies reduziert die Welligkeit des Graphens von über 200pm zu 30pm im Vergleich zu Graphen auf SiO<sub>2</sub> [XSYB<sup>+</sup>11] und senkt ebenfalls räumliche Ungleichmäßigkeiten der Ladungsträgerdichte [DWB<sup>+</sup>11].

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Proben von Graphen auf h-BN verwendet, welche von Stephan Engels präpariert worden sind. Die Herstellung folgt der von *Dean et al.* in [DYM<sup>+</sup>10] beschriebenen Fertigungsmethode (siehe auch Abbildung 3.2) und ist des Weiteren auch in [Epp12] nachzulesen. Das hexagonale Bornitrid dazu wurde von K. Watanabe und T. Taniguchi<sup>1</sup> zur Verfügung gestellt. Mit der „Scotch-Tape“-Methode wurde es in dünne, atomar flache Flocken zerlegt und auf ein SiO<sub>2</sub>-Substrat aufgebracht. Flocken, mit Abmessungen von mehreren  $\mu\text{m}$  Breite und wenigen nm Dicke eignen sich als Unterlage für Graphenschichten. Graphenflocken wurden, ebenfalls per Klebeband, auf ein weiteres, speziell präpariertes Substratstück aufgebracht. Dieses war zuvor mit 100nm wasserlöslichem Polyvinylalkohol (PVA) und 270nm Polymethylmethacrylat 950k (PMMA-950k) beschichtet worden. Darauf wurde eine geeignete Graphenflocke gefunden und deren Dicke mit Raman-Spektroskopie überprüft. Die PMMA-Schicht mit dem Graphen wurde, an der Oberfläche einer mit deionisiertem Wasser gefüllten Petrischale schwimmend, durch Auflösung des PVA vom Substrat gelöst. Mit einem speziellen Angelwerkzeug wurde die PMMA-Schicht von der Oberfläche gefischt, getrocknet, und mit dem Graphen nach unten zeigend in einem Mikromanipulator montiert. Mittels optischem Mikroskop wurde das PMMA mit dem Graphen über dem Substrat mit der ausgewählten h-BN Flocke positioniert und passend abgelegt. Erhitzen auf 110°C und Andrücken durch einen Strom Stickstoffgas festigten die Verbindung des PMMA zum SiO<sub>2</sub>-Substrat. Anschließend wurde eine Reinigung

---

<sup>1</sup>Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

### 3.1 Probenpräparation

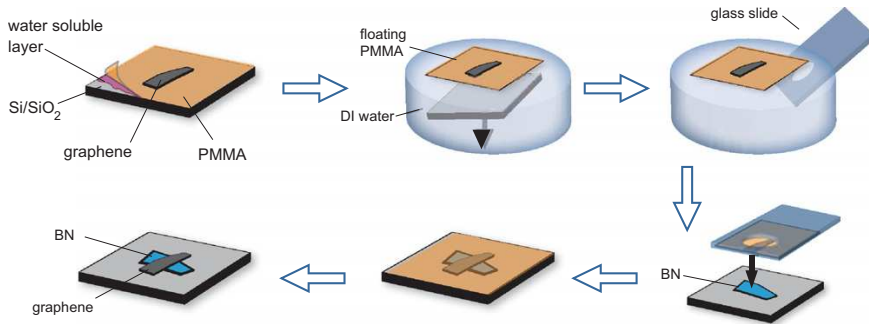


Abbildung 3.2: Transfer-Prozedur zum Ablegen einer Graphenflocke auf einer h-BN-Flocke. Aus [DYW<sup>+</sup>12].

mittels organischer Lösungsmittel durchgeführt und die Probe zuletzt noch im UHV bis 450°C geheizt. Abbildung 3.3 zeigt ein in dieser Arbeit untersuchtes Schichtsystem.

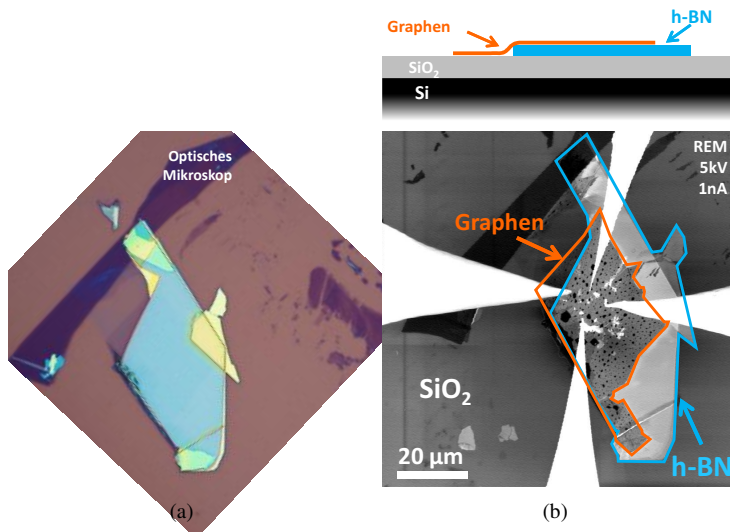


Abbildung 3.3: Eine in dieser Arbeit untersuchte Probe mit Graphen auf h-BN, (a) betrachtet durch ein optisches Mikroskop und (b) im REM des Multispitzen-RTM. In (b) sind die einzelnen Schichten gekennzeichnet. Ebenfalls sind vier Tunnelspitzen über der Oberfläche zu sehen. Das Graphen weist einige Blasen und Falten (dunkel) sowie mechanische Beschädigungen durch Kontaktierung (hell) auf, welche im REM bei Probenstromdetektion sichtbar werden.

### 3.1.3 Montage der Proben für das Multispitzen-Rastertunnelmikroskop

Durch ihr Format von  $7 \times 7$  mm eignen sich die  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Proben mit den Graphenflo-cken hervorragend zur Montage in unseren normalen Halbleiter-Probenhaltern (siehe Abbildung 3.4). Ein Probenplättchen wird an zwei Seiten von Molybdän-Klammern mit Wolfram-Federblechen gehalten. Diese beiden Halterungen dienen gleichzeitig als elektrische Kontakte, um eine Spannung für Feldeffekt-Messungen an die Probe anzu-legen (siehe Abschnitt 3.7). Ebenso können sie zum direkten resistiven Heizen der Pro-ben eingesetzt werden. Bei der Montage des Substrats im Probenhalter musste es so ver-schoben und orientiert werden, dass sich die Graphenflocke im Zentrum des Probenhal-ters befand, um es im Multispitzen-Rastertunnelmikroskop mit allen Spitzen erreichen zu können.

## 3.2 Möglichkeiten zur Kontaktierung

Um mit einem Rastertunnelmikroskop Proben abbilden zu können, muss ein Tunnel-strom zwischen Spitze und Probe fließen können. Dazu muss die Probe elektrisch leit-fähig und kontaktiert sein, um einen geschlossenen Stromkreis für den Tunnelstrom zu bieten. Graphenflo-cken sind zwar elektrisch leitfähig, jedoch durch das Substrat ( $\text{SiO}_2$  oder h-BN) isoliert vom Probenhalter und dessen elektrischen Anschlüssen. Dies ist notwendig um bei elektrischen Transportmessungen Stromfluss durch das Substrat zu verhindern. Es muss somit, um Tunnelstrom zu erlauben, ein elektrischer Kontakt an eine Flocke angebracht werden. Dies kann auf verschiedene Arten geschehen.

Oft werden lithografische Methoden angewendet, um Graphenflo-cken zu kontaktieren, und auch zu strukturieren, um so Bauelemente zu erstellen, mit denen man die elektri-schen Eigenschaften des Graphens untersuchen kann. (Siehe beispielsweise Abbildung 3.5(a)). Dies ist mit viel Aufwand, und auch der Verwendung von Lacken und Lösungen verbunden, welche zu Rückständen und Verunreinigungen des Graphens führen kön-nen. Das häufig verwendete Polymethylmethacrylat (PMMA) beispielsweise ändert als Donator die Dotierung der Flocke [ $\text{GSM}^+10$ ] und verschiebt so den Dirac-Kegel gegen das Fermi-Niveau.

Einen alternativen Ansatz bietet das Mikrolöten mittels Indium [ $\text{GSM}^+10$ ]. Diese Methode führt zu elektrischen Kontakten ohne die Verwendung von Lithografie. Es gibt keine Verunreinigungen mit Fotolacken, welche auf dem Graphen verbleiben und die elektrischen Eigenschaften beeinflussen können. Abbildung 3.5(b) zeigt eine durch Mikrolöten kontaktierte Probe. Solche Proben können durch den In-basierenden Lot mit niedriger Schmelztemperatur jedoch nicht mehr über  $150^\circ\text{C}$  hinaus geheizt werden. Es

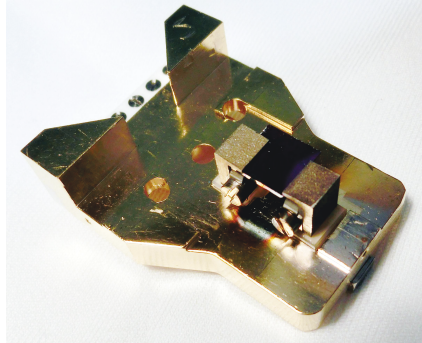


Abbildung 3.4: Ein Createc-Probenhalter mit einer Graphenprobe. Zwei Klammern aus Molybdän halten das  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat und dienen gleichzeitig als elektrische Kontakte. Die Probe ist so im Halter verschoben, dass sich die Graphenflocke mittig zwischen den Klammern befindet.

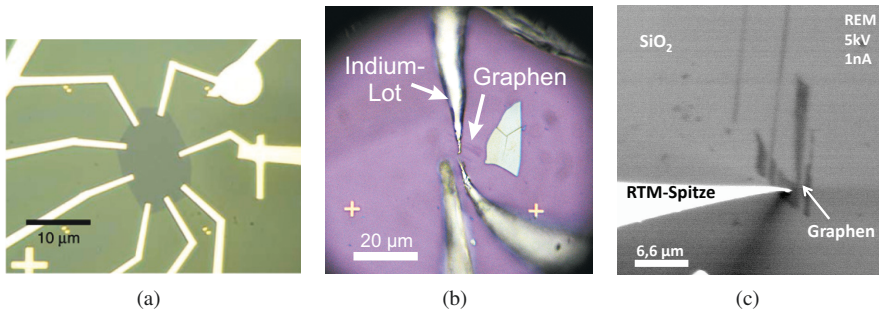


Abbildung 3.5: Verschiedene Arten, elektrischen Kontakt zu einer Graphenflocke herzustellen. (a) Lichtmikroskop-Aufnahme einer Graphenflocke, kontaktiert und strukturiert mittels Elektronenstrahl-Lithografie zu Messungen in der van der Pauw Geometrie. Aus [JZT<sup>+</sup>07]. (b) Graphenflocke, kontaktiert im Indium-Mikrolötverfahren. (c) REM-Aufnahme einer RTM Spitze im Kontakt mit einer unbehandelten Graphenflocke auf  $\text{SiO}_2$ .

können keine Verunreinigung durch Heizen im Vakuum entfernt werden. Zudem liegen bei den verwendeten Probenhaltern keine unabhängig nutzbaren elektrischen Kontakte für den Anschluss der Graphenflocke und des Silizium-Substrats als Backgate für Feldeffektmessungen vor. Da das direkte Kontaktieren des Graphens mit einer Tunnelspitze sich als machbar herausstellte, wurde die Kontaktierung mittels Mikrolöten nicht weiter verfolgt.

Mit der REM-Multispitzen-RTM Kombinationsapparatur steht noch eine weitere, saubere Methode zum Kontaktieren einer Flocke zur Verfügung. Da mehrere Spitzen ver-

wendet werden können, kann eine Spitze direkten elektrischen Kontakt mit der Flocke herstellen, um Rastertunnelabbildung mit den anderen Spitzen zu ermöglichen. Bei der Annäherung der ersten Spitze benötigt man das Rasterelektronenmikroskop, um zu sehen, wann die Spitze die Flocke erreicht hat. Das hierfür entwickelte Annäherungsverfahren wird im Folgenden beschrieben.

## 3.3 Kontaktieren mit dem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop

Das Erscheinungsbild einer isolierten Graphenflocke auf  $\text{SiO}_2$  im Sekundärelektronenbild des REM hängt stark von der Beschleunigungsspannung und auch der Anzahl der atomaren Lagen ab [HMT10]. Darüber hinaus hat sich in meinen Experimenten gezeigt, dass für eine kontaktierte Graphenschicht der Kontrast sich ebenfalls mit dem am Kontakt angelegten Potential ändert. Dies geschieht sowohl bei Abbildung mit Sekundärelektronensignal, als auch, sogar stärker, mit Probenstromdetektion. Wie in Abbildung 3.6 ersichtlich ist, kann durch die Wahl des Potentials der Kontrast zwischen Graphen und umliegender  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche invertiert werden. Diesen Effekt habe ich ausgenutzt, um Tunnelspitzen bis in den Kontakt mit einer Graphenflocke anzunähern.

Doch zunächst mussten alle Spitzen grob zu der gewünschten Graphenflocke ausgerichtet werden. Dank der lithografisch aufgebrachten Goldmarkierungen war eine Orientierung und das Wiederauffinden einer Graphenschicht auf dem Substrat mittels REM problemlos möglich. Alle Spitzen wurden über der Flocke positioniert und grob, mittels optischen Mikroskops auf wenige  $100\text{ }\mu\text{m}$  Abstand angenähert. Je nach Ausrichtung der einzelnen Spitze gegenüber dem Sekundärelektronendetektor konnte der „Schatten“ in der REM-Abbildung (Abschnitt 2.2.2) für eine weitere Annäherung zur Abstandsüberwachung genutzt werden.

Dann wurde die automatische, Feedback-gesteuerte RTM Annäherung der Spitze gestartet. Dabei wurde bei jedem Schritt zunächst die Spitze über einige Sekunden bis zur vollen möglichen Auslenkung an die Probe angenähert. Dann wurde sie zurückgezogen und ein Annäherungsschritt von etwa  $100$  bis  $200\text{ nm}$  mittels z-Antrieb vollzogen. Da das Feedback bei Graphen ohne äußere Kontaktierung kein Tunnelsignal als Abbruchkriterium bekommen konnte, war ein manueller Abbruch der Annäherung erforderlich. Dazu wurde im REM im Video-Modus das Graphen beobachtet. Bei  $-10\text{ V}$  Spitzenpotential zeigte sich der Kontakt sofort durch eine Inversion des Kontrasts der Graphenflocke, wie in Abbildung 3.6. Dann wurde die RTM-Annäherung sofort manuell abgebrochen. Dieser Vorgang dauerte signifikant länger als das Annähern von Spitzen an leitende Substrate, um im Kontaktfall genügend Reaktionszeit zum Beenden der Annäherungsautomatik zu haben.

### 3.4 Zweipunktmessung an Graphen/SiO<sub>2</sub>

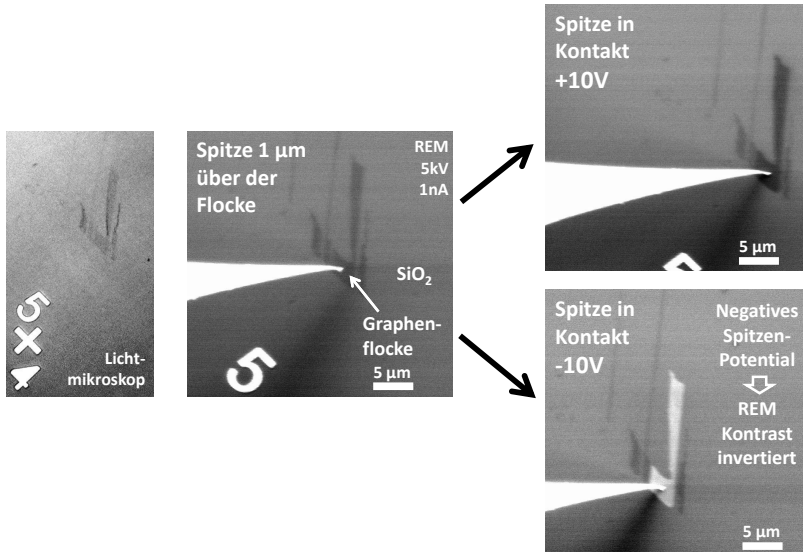


Abbildung 3.6: Eine Graphenflocke auf einem oxidierten Si-Substrat. Links betrachtet mit einem Lichtmikroskop. Im mittleren REM Bild ist eine Tunnelspitze etwa 1 µm über der Flocke. Rechts sind REM Aufnahmen mit der Spitze in Kontakt mit der Graphenflocke abgebildet. Der Kontrast der kontaktierten Flocke in der REM Abbildung mittels Probenstrom variiert stark mit dem Potential der Spitze.

Weitere Spitzen konnten konventionell mit Tunnelstromregelung angenähert werden, solange der Kontakt der ersten Spitze mit dem Graphen, sowie die Position der annähernden Spitze über der Graphenflocke im REM überwacht wurde. Dabei musste ein hoher Tunnelstrom als Abbruchkriterium gewählt werden, da der Elektronenstrahl des REM sonst das Annähern verhinderte. Ohne REM-Überwachung führt ein seitliches Bewegen der annähernden Spitze neben das leitfähige Graphen unweigerlich zur Beschädigung der Tunnelspitze. Ein unbemerkter Verlust des Grundkontakts der Flocke hat außerdem die Beschädigung der Graphenflocke durch die unkontrolliert annähernde Spitze zur Folge.

### 3.4 Zweipunktmessung an Graphen/SiO<sub>2</sub>

Sobald zwei Tunnelspitzen an die im vorigen Abschnitt bereits gezeigte Graphenschicht angenähert waren, wurde als das Kontaktieren mittels Wolframspitzen für elektrische Messungen untersucht. Nach Abschnitt 1.2.2 ist bekannt, dass bei einem zweidimen-

### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

sionalen Leiter Zweipunktmessungen immer durch die Kontaktfläche respektive den Kontaktwiderstand bestimmt sind. Deshalb ist hier der Fokus auf den Kontakt einer Spitze zum Graphen gelegt.

Die zuerst angenäherte Spitze stand bereits in gutem Kontakt mit dem Graphen. Sie war, wie in Abbildung 3.7(a) zu sehen, bereits verbogen und hatte großflächigen Kontakt mit dem Graphen. Die zweite angenäherte Spitze war zunächst im Tunnelkontakt mit der so elektrisch kontaktierten Graphenflocke. Untersucht wurde, wie sich der Kontaktwiderstand bei Drücken dieser Spitze auf das Graphen verhält.

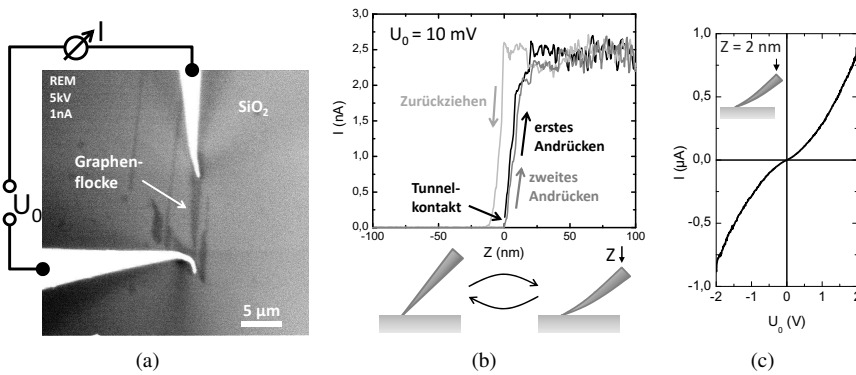


Abbildung 3.7: (a) Kontaktexperiment an einer Graphenflocke auf  $\text{SiO}_2$ . Die untere Spitze steht in hartem Kontakt mit dem Graphen. Die obere wird aus dem Tunnelkontakt auf das Graphen gedrückt, während der Stromfluss zwischen beiden Spitzen gemessen wird. (b) Strom bei  $U_0 = 10 \text{ mV}$  Spannungsdifferenz, aufgetragen gegen die Absenkung der Spitze. Bei 20 nm Absenkung aus dem Tunnelkontakt sättigte der Strom bei  $2,5 \text{ nA}$ . Wiederholtes Aufdrücken der Spitze belegt eine elastische Deformation auch bei 100 nm Absenkung. (c) Strom-Spannungs-Messung. Die obere Spitze in (a) wurde aus dem Tunnelkontakt 2 nm abgesenkt und so auf das Graphen gedrückt.

Es wurden  $I/z$ - und  $I/v$ -Messungen durchgeführt. Zur  $I/z$ -Messung wurde die Tunnelabstandsregelung der bei  $z = 0$  tunnelnden Spitze deaktiviert und eine kleinen Spannung  $U_0 = 10 \text{ mV}$  gegenüber der das Graphen kontaktierenden Spitze angelegt. Anschließend wurde die Spitze in  $z$ -Richtung ausgelenkt. Für positive  $z$ -Richtung presste die Spitze somit auf die Probe, wie in Abbildung 3.7(b) unten schematisch dargestellt. Es wurden  $z$ -Rampen gefahren, die zunächst auf die Probe drückten (erstes Aufdrücken), dann bis aus dem Kontakt zurückziehen und von dort aus erneut auf die Probe drücken (zweites Aufdrücken). Eine dieser Kurven ist in Abbildung 3.7(b) dargestellt. Es zeigt sich, dass bereits Auslenkungen von wenigen Nanometern zu einer Sättigung des Stroms bei etwa  $2,5 \text{ nA}$ , entsprechend  $4 \text{ M}\Omega$  Gesamtwiderstand, führten. Für Auslenkungen bis 200 nm

weisen die  $I/z$ -Kurven nach, dass der Kontaktverlust beim Zurückziehen etwa bei  $z = 0$  lag und dass die  $I/z$ -Charakteristik für das zweite Annähern der des ersten Annähern folgte. Somit wird von einer elastischen Verformung ohne plastische Beschädigung der Spitze beim Aufdrücken auf die Probe ausgegangen (vgl. Abschnitt 2.4.1).

Zweipunkt  $I/V$ -Messungen mit einer konstanten Absenkung der Spitze um 2 nm aus dem Tunnelkontakt erlaubten einen Stromfluss von bis zu 1  $\mu\text{A}$  bei  $\pm 2\text{ V}$ . Eine derartige Messung ist in Abbildung 3.7(c) abgebildet. Die Kurve ist symmetrisch um 0 V und weist keine den Stromfluss behindernden Barrieren auf. Wieder liegt die Summe aus Graphenwiderstand und Kontaktwiderständen im Bereich einiger  $\text{M}\Omega$  und somit weit jenseits des zu erwartenden Widerstands einer Graphenschicht, deren spezifischer Widerstand  $\rho_{2\text{D}}$  im Bereich einiger  $\text{k}\Omega/\square$  liegen sollte. Die Kontaktwiderstände dominieren wie erwartet in der Zweipunkt-Messung.

Der Stromfluss hingegen lässt einen im Bereich einiger mV liegenden und somit mit Vierpunkt-Messungen erfassbaren Spannungsabfall im Graphen erwarten. Kontaktwiderstände im Bereich einiger  $\text{M}\Omega$  erlauben, mit der Potentialmess-Elektronik der „Black-Boxen“ (Abschnitt 2.3.2) und ihren 10 T $\Omega$  Eingangswiderständen, das Potential einer Graphenschicht am Kontaktpunkt zu bestimmen. Vierpunktmessungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit des Graphens sind somit möglich, wie in den Abschnitten 3.6 und 3.7 gezeigt wird.

## 3.5 Rastertunnelmikroskopie an Graphenflocken

Dieser Abschnitt behandelt das Abbilden von Graphenflocken auf  $\text{SiO}_2$  und h-BN mittels Rastertunnelmikroskopie im Multispitzen-RTM. Es wird insbesondere die Morphologie der transferierten Graphenflocken auf h-BN untersucht, bei welchen sich durch den Transferprozess Falten und Blasen gebildet haben (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dabei zeigten sich Rückstände der Präparationsprozedur als problematisch. Zwischen den Falten erwies sich das Graphen als atomar flach auf dem h-BN Substrat liegend.

### 3.5.1 Rastertunnelmikroskopie an Graphen auf $\text{SiO}_2$

Mit zwei angenäherten Tunnelspitzen konnte an einer Graphenflocke auf isolierendem  $\text{SiO}_2$  ohne dedizierte Kontakte Rastertunnelmikroskopie durchgeführt werden. Abbildung 3.8(a) zeigt eine REM Aufnahme einer so untersuchten Probe. Während dieser Aufnahme war der RTM-Kopf nicht durch die Dämpfung von der Analysechamber entkoppelt, um unverwackelte REM Aufnahmen zu ermöglichen. Dies ließ hingegen keine hochauflösende RTM Aufnahmen zu. Abbildung 3.8(b) zeigt eine Rastertunnelaufnahme eines 125 nm breiten Bereichs der Graphenflocke.



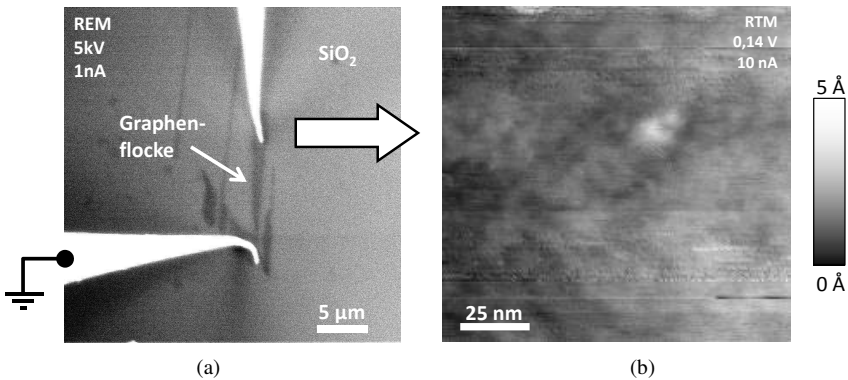


Abbildung 3.8: (a) Eine Graphenflocke auf einem oxidierten Si-Substrat. Zwei Tunnelspitzen sind angenähert. Die untere steht im Kontakt mit dem Graphen und dient als Erdung. Mit der oberen Spitze wurde Tunnelmikroskopie betrieben. (b) Ein RTM Scan des Graphens mit der oberen Spitze.

#### 3.5.2 Rastertunnelmikroskopie an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

Interessant wird die Möglichkeit der Tunnelmikroskopie bei Graphenschichten auf h-BN. In REM-Aufnahmen zeigten die betrachteten Proben eine hohe Anzahl von Flecken und ein Netzwerk von Linien auf, welche als Blasen und Falten im auf dem h-BN abgelegten Graphen interpretiert werden. Durch die REM-RTM-Kombination ergibt sich die Möglichkeit, die RTM Spitzen zu navigieren und ausgewählte Bereiche einer Graphenschicht zu betrachten. Es ist möglich, REM und großflächige RTM Aufnahmen zu vergleichen. So zeigt sich in Abbildung 3.9, dass die im REM Bild dunkel sichtbaren Linien und Flächen tatsächlich Erhöhungen, Falten und Blasen im Graphen sind. Während die im RTM Bild (rechts) angeschnittene Blase eine Erhöhung von mindestens 100nm darstellt, scheint eine weitere dunkle Fläche, mitten im RTM Bild eine leere Blase und nur wenige nm höher als die Umgebung zu sein.

Ein großes Problem beim Abbilden war, dass transferierte Graphenflocken Kontaminationen aufwiesen, welche beim Tunneln die Spitzen verdrecken konnten und so sogar zum Verlust der Tunnelfähigkeit führten. Abbildung 3.10(a) zeigt eine RTM-Abbildung einer weiteren Probe von Graphen auf h-BN, welche erst nach nachträglichem Reinigen in der UHV-Kammer durch resistives Heizen des Si-Substrats auf bis zu 600°C im UHV den stabilen und hochauflösenden Betrieb des Rastertunnelmikroskops zuließ. Eine hohe Dichte an Verunreinigungen war dennoch als Wolken auf dem Graphen zu sehen. Es wird vermutet, dass dies hauptsächlich Rückstände des Lithografielacks

PMMA vom Transferprozess sind, welche bei der standardmäßigen Probenreinigung (Abschnitt 3.1.2) nicht vollständig entfernt wurden. Setzte sich eine größere Menge an Verunreinigungen an einer Tunnelspitze ab, so verlor sie die Fähigkeit zum Tunnelkontakt und schleifte beim Rastern mit über die Probe. In  $I/z$ -Messungen, wie in Abbildung 3.11 ist ersichtlich, dass mit einer verdreckten Spitze Tunnelübergänge mit beispielsweise  $1\text{ G}\Omega$  unmöglich sind.

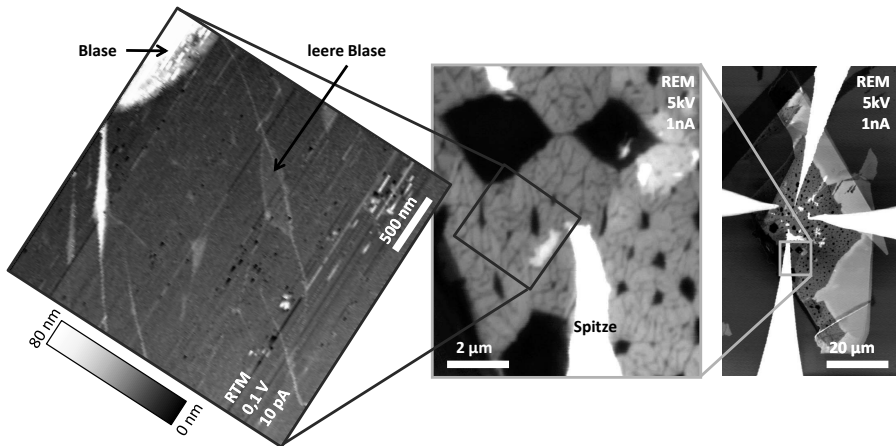


Abbildung 3.9: Links: Eine großflächige Aufnahme von Graphen auf h-BN mit einer RTM-Einheit. Die Oberfläche ist größtenteils plan, abgesehen von Falten und einer Blase, welche eine Höhe von 100 nm aufweist. Eine weitere Blase erscheint leer und nur wenige nm hoch. Die gleichen Strukturen sind im REM Probenstrombild ebenfalls erkennbar (Mitte). Nach Abschluss der RTM-Aufnahme hat die Tunnelspitze das Graphen am unteren Rand des Bildausschnitts mechanisch beschädigt, was sich im REM-Bild (Mitte) als heller Streifen darstellt.

In sauberen Bereichen zwischen den Blasen, Falten und Verunreinigungen konnte das Graphen abgebildet werden. Dabei war zwar nicht möglich, die atomare Struktur aufzulösen, ein Moiré-Muster hingegen schon. Abbildung 3.10(b) zeigt einen dieser Bereiche. Dieses Muster tritt aufgrund der Verdrehung sowie einer kleinen Differenz in der Gitterkonstante zwischen den atomaren Gittern des Graphens und des h-BN auf und belegt so, dass die Schicht Graphen in diesen Bereichen flach auf dem ebenfalls atomar flachen h-BN-Substrat aufliegt [DWB<sup>+</sup>11, EEV<sup>+</sup>13].

### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf

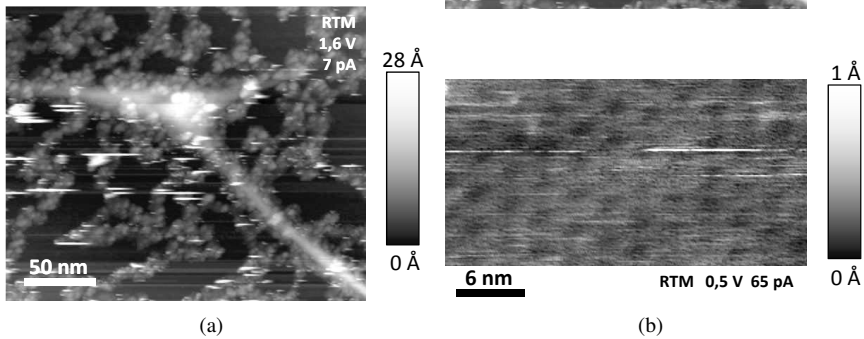


Abbildung 3.10: Aufnahmen einer zweiten Graphenflocke auf h-BN, abgebildet mit Rastertunnelmikroskopie. Vor diesen Aufnahmen musste die Probe zur Reinigung im UHV auf 600°C geheizt werden. (a) zeigt einen Bildbereich von 250 nm, welche die starken Verunreinigungen auf dem Graphen, sowie Falten im Graphen offenbart. (b) ist ein RTM Bild einer sauberen Stelle des Graphens. Hier wird ein Moiré-Muster aufgrund der verschiedenen großen und verschiedenen orientierten atomaren Gitter von Graphen und h-BN sichtbar, was das atomar flache Aufliegen des Graphens nachweist.

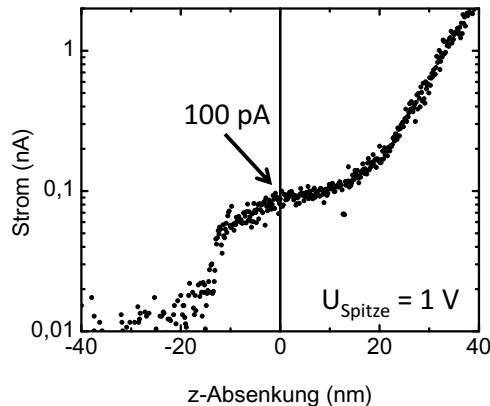


Abbildung 3.11:  $I/z$  Messung mit einer vermutlich mit PMMA kontaminierten Tunnelspitze an Graphen auf h-BN. Der Startpunkt  $z = 0$  ist gegeben durch die RTM Höhenregelung mit 100 pA Vorgabe bei 1 V Spitzenpotential. Aus dieser vermeintlichen Tunnelposition musste die verdreckte Spitze 33 nm auf die Probe gedrückt werden, um einen Kontaktwiderstand unter  $1 \text{ G}\Omega$  zu erzielen. Es zeigte sich nicht der für den Tunnelkontakt zu erwartende exponentielle Verlauf.

## 3.6 Zweidimensionale Leitfähigkeit durch Vierpunktmessungen

Zur Bestimmung der zweidimensionalen Leitfähigkeit an einer Probe Graphen auf h-BN wurden Vierpunkt-Messungen nach der in Abschnitt 1.2.2 beschriebenen Art unternommen. Dazu mussten zunächst alle vier Tunnelspitzen an die Graphenflocke angenähert werden und zueinander manövriert werden, ohne dass dabei die Spitzen oder das Graphen Schaden nahmen (Abbildung 3.12). Die vier Wolfram-Spitzen wurden auf einer Linie mit gleichmäßigen Abständen von etwa  $1,3\text{ }\mu\text{m}$  angeordnet, wie in Abbildung 3.14(a) sichtbar ist. Das REM-Bild zeigt Verzerrungen durch mechanische Schwingungen, da das Multispitzen-RTM während dieser Messungen zum Schutz der Spitzen von der UHV-Kammer, und somit ebenfalls von der Elektronenkanone des REM schwingungsentkoppelt war. Die Bilder wurden zur Reduktion des Einflusses der Schwingungen mit dem Sekundärelektronendetektor-Signal aufgenommen, welches mit hoher Bandbreite abbilden kann, und erlauben es daher nicht, Blasen und Falten im Graphen zu sehen.

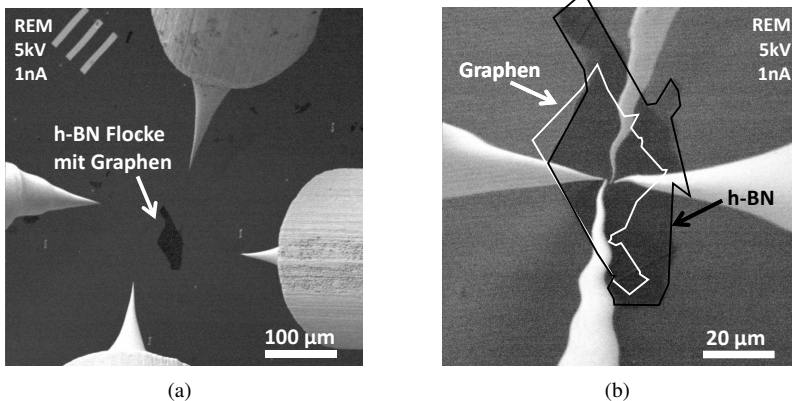


Abbildung 3.12: REM Aufnahmen von Graphen auf h-BN, (a) vor Annähern der Spitzen, (b) mit vier Tunnelspitzen in einer Linie mit  $1,3\text{ }\mu\text{m}$  Abstand zueinander für eine Vierpunktmessung positioniert. Zusätzlich sind die Umrisse von Graphen und h-BN eingezeichnet. Das RTM war mit Federn von der Vakuumkammer und dem REM schwingungsentkoppelt.

In der Ausgangslage bildete die linke Spitze den Erdkontakt für das Graphen, während die anderen drei Spitzen zunächst im Tunnelkontakt mit dem Graphen standen. Bei der Vierpunktmessung lief ein synchrones, vorprogrammiertes Muster auf den Messrechnern ab (siehe Abschnitt 2.3.3). Der Messablauf und einige aufgenommenen Messgrößen sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Zunächst wurde das Tunnelfeedback der drei tunnelnden Spitzen abgeschaltet und so die z-Position aller Spitzen eingefroren. Dabei

### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

wurden alle Spitzenspannungen auf 0 V gesetzt. Anschließend drückten die drei Spitzen durch eine Auslenkung  $z$  um 20 nm auf das Graphen (blauer Graph). Bei den beiden inneren Spitzen wurde die Verbindung zum Stromverstärker getrennt, so dass das Potential des Graphens gemessen werden konnte. Anschließend wurde mit der linken Spitze wiederholt eine Spannungsrampe  $U$  von  $\pm 75$  mV gefahren (schwarzer Graph). Der dabei auftretende Strom  $I$  von der rechten zur linken Spitze (roter Graph), sowie die Potentiale  $U_1, U_2$  der inneren Spitzen (violetter und oranger Graph) wurden aufgezeichnet. Zum Abschluss wurden die Spitzen zurück in den Tunnelkontakt überführt.

Die Messungen zeigen einen Stromfluss von etwa  $1 \mu\text{A}$  (roter Graph), entsprechend einem Zweipunktswiderstand von  $70 \text{ k}\Omega$ , einen im Vergleich zu den in Abschnitt 3.4 sehr geringen Wert. Zur exakten Messung der kleinen auftretenden Potentialdifferenzen im Graphen wurde das Potentialmess-Signal innerhalb der „Black-Boxen“ mit dem Faktor 100 verstärkt weitergegeben, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Durch die Potentiale an den inneren Spitzen ( $U_1, U_2$ , violetter und oranger Graph) ist ersichtlich, dass die Kontaktwiderstände der beiden äußeren Spitzen in etwa gleich groß waren, da das Potential des Graphens zwischen ihnen etwa den halben Hub der angelegten Spannungsrampe ( $U$ , schwarzer Graph) zeigte.

Das Resultat der Vierpunktmessung ist in Abbildung 3.14 zusammengefasst. Die Differenz  $\Delta U$  wurde nicht durch eine direkte Messung der Potentiale gegeneinander, sondern durch das Anschließen der beiden Messboxen an einen differentiellen Analog-Digital-Konverters einer Messkarte erzeugt. Es konnte auch durch rechnerische Differenzbildung der einzelnen aufgezeichneten Potentiale bestätigt werden.

Es zeigt sich ein linearer Verlauf der  $I/\Delta U$ -Messung (Abbildung 3.14(b)). Aus Geradenanpassungen geht eine Steigung von  $280 \pm 5 \mu\text{A/V}$  hervor, die man in eine Flächenleitfähigkeit  $\sigma_{2D}$  beziehungsweise in einen Flächenwiderstand  $\rho_{2D}$  umrechnen kann. Da diese Graphenflocke groß, und der Abstand zwischen den Spitzen und dem Rand des Graphens weit größer als der Abstand der Spitzen untereinander war (siehe Abbildung 3.12(b)), wurde zur Bestimmung der Flächenleitfähigkeit  $\sigma_{2D}$  das analytische Modell der unendlichen, leitenden Ebene verwendet, wie es in Abschnitt 1.2.2 hergeleitet wurde. Für gleichmäßige Kontaktabstände ergibt sich:

$$\sigma_{2D} = \frac{1}{\rho_{2D}} = \frac{I}{\Delta U} \cdot \frac{\ln 2}{\pi}$$

$$\Rightarrow \sigma_{2D} = 62 \pm 1 \mu\text{A/V} \quad \Leftrightarrow \quad \rho_{2D} = 16,2 \pm 0,3 \text{ k}\Omega/\square \quad (3.1)$$

Für sauberes Graphen wird eine mehr als doppelt so große minimale Leitfähigkeit von

$$\sigma_{2D,\min} = \frac{4e^2}{h} \approx 155 \mu\text{A/V} \quad \Leftrightarrow \quad \rho_{2D,\max} \approx 6,5 \text{ k}\Omega/\square \quad (3.2)$$

am Ladungsneutralitätspunkt berichtet [GN07].

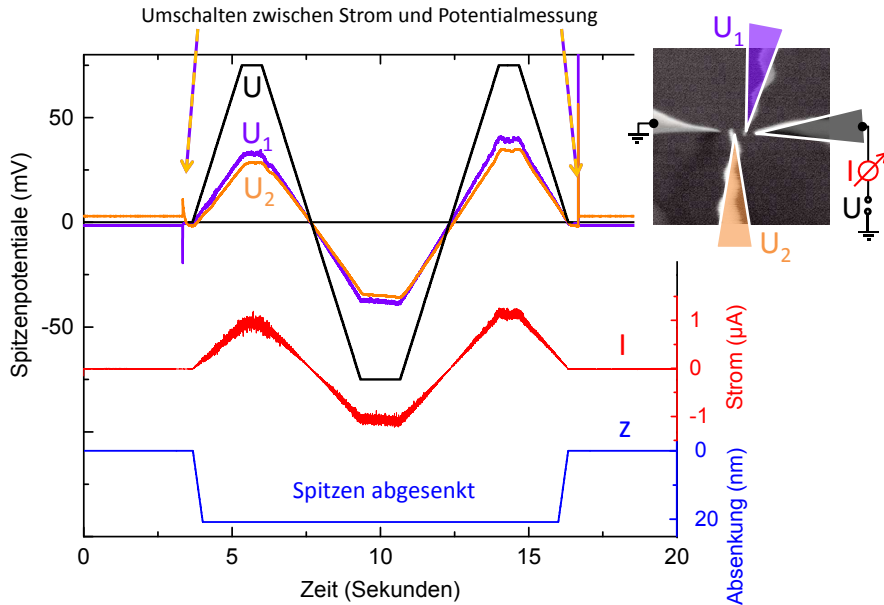


Abbildung 3.13: Ablauf einer Vierpunktmessung. Eine Spitze ist auf Grundpotential und im ständigen Kontakt mit dem Graphen. Die anderen drei Spitzen werden aus der Tunnelhöhe 20 nm in den Kontakt abgesenkt ( $z$ , blauer Graph). Die beiden inneren Spitzen (violett und orange) schalten um auf Potentialmessung. Die schwarze Spitze führt Potentialrampen  $U$  durch und zeichnet den Stromfluss  $I$  (rot) auf. Aus der Differenz der Potentialmessungen der inneren Spitzen ( $U_1$ ,  $U_2$ , violetter und oranger Graph) sowie dem Strom durch das Graphen ergibt sich die in Abbildung 3.14(b) gezeigte Vierpunkt-Messkurve.

Wahrscheinlich beeinflussen die Rückstände, Falten und Blasen die Leitfähigkeit in den hier untersuchten Proben negativ. Ein weiterer schädlicher Einfluss auf die Leitfähigkeit kann die Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops gewesen sein. Trotz mit 5 kV reduzierter Beschleunigungsspannung, sowie Ultrahochvakuum zur Vorbeugung von Kontaminationen, ist das Graphen alleine durch die hohe Dauer der Spitzenannäherungsprozedur und des Manövrierens unter REM-Überwachung einer großen Belastung ausgesetzt.

Abseits des Ladungsneutralitätspunkts, also im Fall, dass das Fermi-Niveau innerhalb der Bandstruktur des „Dirac-Kegels“ nicht beim Berührungspunkt von  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Band liegt, wird eine noch größere Leitfähigkeit aufgrund der höheren Menge an zur Verfügung stehender Ladungsträger erwartet. Eine Verschiebung des Ladungsneutralitätspunkts kann durch Dotierung, und auch durch ein elektrisches Feld mittels Gate erfolgen. Die in diesem Abschnitt gezeigte Messung, bei der eine Gate-Spannung von 0 V

### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

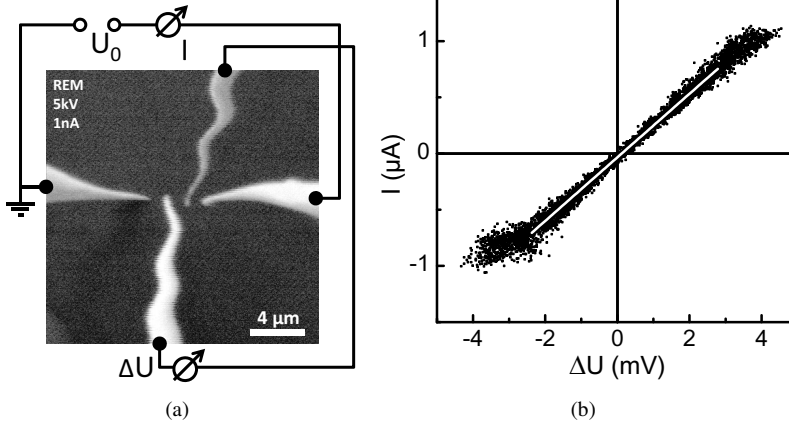


Abbildung 3.14: (a) REM-Aufnahme der zur Vierpunktmessung positionierten Tunnelspitzen. Schematisch ist die Funktion der einzelnen Spitzen gezeigt. Das RTM war von dem REM schwingungsentkoppelt. (b) Strom-Spannungs-Charakteristik einer Messung in dieser Kontaktgeometrie. Aus der Steigung (graue Linie) ergibt sich ein Flächenwiderstand von  $\rho_{2D} = 16,2 \pm 0,3 \text{ k}\Omega/\square$ .

vorlag, wurde nahe am, jedoch nicht genau am Ladungsneutralitätspunkt vorgenommen. Dies zeigt sich im nächsten Abschnitt. Es wird dort der Feldeffekt zur Veränderung der Ladungsträgerdichte verwendet.

## 3.7 Ladungsträgerbeweglichkeit durch Feldeffektmessungen

Die Dichte an Ladungsträgern  $n$  im Graphen kann mittels eines elektrischen Felds geändert werden. Zusammen mit dem hochdotierten Silizium-Substrat unter dem  $\text{SiO}_2$  bildet die Graphenschicht einen Plattenkondensator, wie in Abbildung 3.15(a) skizziert. Dazwischen befindet sich als isolierendes Dielektrikum eine 285 nm dicke Schicht  $\text{SiO}_2$  und eine 160 nm dicke Schicht h-BN. Die Dicke des h-BN wurde aus Rasterkraftmikroskopieaufnahmen bestimmt.

Legt man eine Spannung  $U_{\text{Gate}}$  an dem Siliziumsubstrat gegenüber dem Graphen an, so lädt sich der Plattenkondensator und man erhält im Graphen eine Ladungsträgerkonzentration  $n_{2D}$  nach

$$n_{2D} \cdot e = \alpha \cdot U_{\text{Gate}}. \quad (3.3)$$

### 3.7 Ladungsträgerbeweglichkeit durch Feldeffektmessungen

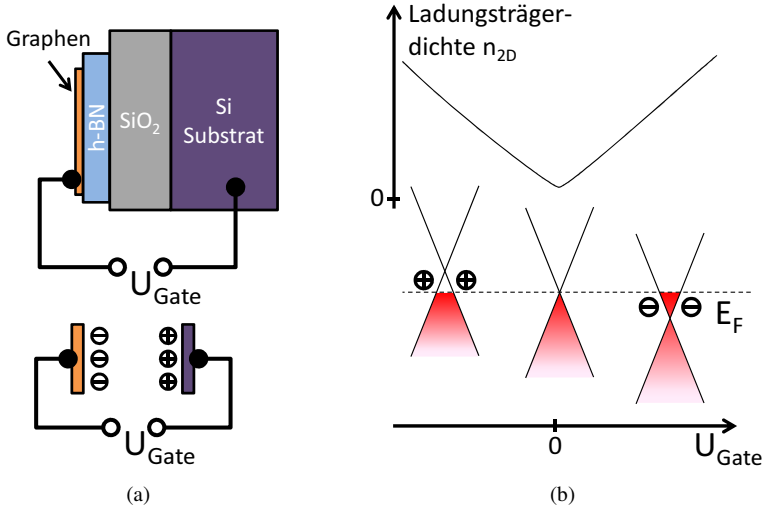


Abbildung 3.15: (a) Schematische Zeichnung des Plattenkondensators, aufgebaut aus hochdotiertem Silizium-Substrat sowie Graphenschicht als leitende Platten. Getrennt sind sie durch eine 285nm Schicht SiO<sub>2</sub> und 160nm h-BN als Dielektrikum. (b) Der Einfluss der angelegten Spannung  $U_{\text{Gate}}$  auf die Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandstruktur des Graphens und die Menge der zum Ladungstransport bereitstehenden Ladungsträger ist skizziert.

Hierbei ist

$$\alpha = \left( \frac{d_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{r,SiO}_2}} + \frac{d_{\text{h-BN}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{r,h-BN}}} \right)^{-1} \approx 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ As/Vm}^2 \quad (3.4)$$

mit den Dicken  $d_{\text{SiO}_2} = 285 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{h-BN}} = 160 \text{ nm}$  und den relativen Permittivitäten  $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$  und  $\epsilon_{\text{h-BN}} \approx 3,5$  (3 bis 4 nach [DYM<sup>+</sup>10]). Die Leitfähigkeit  $\sigma_{2\text{D}}$  des Graphens korreliert mit der Ladungsträgerdichte  $n_{2\text{D}}$  gemäß dem Drude Modell nach

$$\sigma_{2\text{D}} = n_{2\text{D}} \cdot e \cdot \mu \quad (3.5)$$

mit der Elementarladung  $e$  und der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ . Misst man die Leitfähigkeit des Graphens in Abhängigkeit der angelegten Gate-Spannung  $U_{\text{Gate}}$ , so kann man die Beweglichkeit  $\mu$  bestimmen.

$$\mu = \frac{1}{\alpha} \frac{\sigma_{2\text{D}}}{U_{\text{Gate}}} \quad (3.6)$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma_{2\text{D}}$  wurde dazu wieder mit einer Vierpunktmessung bestimmt. Die



### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

Kontaktpunkte der Spitzen waren auf einer Linie, jedoch nicht äquidistant angeordnet, wie in Abbildung 3.16(a) zu sehen. Dadurch, dass die äußeren Kontaktspitzen gekrümmt waren, ergab sich eine zusätzliche Unsicherheit in der Kontaktposition. Das Verhältnis der Spitzenabstände wird zu 1 : 2 : 1 geschätzt, was in der Näherung für eine unendliche, leitende Fläche (Abschnitt 1.2.2) die Parameter zu  $r_1 = L/4$ ,  $r_2 = 3L/4$  in Gleichung 1.17 festlegt. Dies ergibt

$$\sigma_{2D} = \frac{I}{\Delta U} \cdot \frac{\ln 3}{\pi} \quad (3.7)$$

Bei der Messung war die Spannungsdifferenz zwischen den äußeren Spitzen konstant bei 50 mV, anstatt einer Spannungsrampe zu folgen. Die Flächenleitfähigkeit ergab sich somit nicht aus der Steigung einer  $I/\Delta U$ -Kurve, wie in Abschnitt 3.6, sondern lediglich aus dem direkten Quotienten  $I/\Delta U$ . Stattdessen wurde die Gate-Spannung  $U_{\text{Gate}}$  im Bereich  $\pm 50$  V variiert und der Einfluss des elektrischen Felds auf die Leitfähigkeit aufgezeichnet. Der Strom durch das Graphen bleibt dabei bis auf wenige Prozent Abweichung bei  $I \approx 0,18 \mu\text{A}$ , entsprechend einem Zweipunkt-Widerstand von etwa  $300 \text{ k}\Omega$ , da sich die Kontaktwiderstände der Spitzen nicht erheblich durch die Gate-Spannung verändern. Die gemessenen Potentiale der inneren Spitzen hingegen zeigten Verschiebungen, aufgrund der geänderten Leitfähigkeit des Graphens. Abbildung 3.16(b) zeigt die so gemessene Leitfähigkeit  $\sigma_{2D}$  gegen die Gate-Spannung  $U_{\text{Gate}}$  aufgetragen. Wie in Abschnitt 3.6 wird die bekannte minimale Leitfähigkeit  $\sigma_{2D,\text{min}} = 4e^2/h$  kontaminationsfreien Graphens unterschritten.

Es zeigt sich, dass durch die Gate-Spannung eine lineare Zunahme der Leitfähigkeit erzielt wird, wie bei Erhöhung der Ladungsträgerdichte  $n_{2D}$  erwartet (siehe Abbildung 3.15(b)). Eine Verschiebung des Punkts niedrigster Leitfähigkeit, hin zu  $U_{\text{Gate}} \approx 10$  V zeigt, dass ohne elektrisches Feld bereits Löcher vorliegen, das Fermi-Niveau etwas unterhalb des Ladungsneutralitätspunkts liegt. Dies ist vermutlich auf die Verunreinigungen und den Beschuss des Graphens mit hochenergetischen Elektronen durch das REM zurückzuführen. Das Graphen verhält sich im Regime der Elektronenleitung ( $U_{\text{Gate}} > 0$ ) und der Löcherleitung ( $U_{\text{Gate}} < 0$ ) gleich. Die Steigung der beiden Flanken der  $\sigma_{2D}/U_{\text{Gate}}$ -Kurve (rot in Abbildung 3.16(b)) beträgt etwa  $\pm 2,5 \mu\text{A}/\text{V}^2$ . Mit Gleichung 3.6 lässt sich daraus die Feldeffekt-Mobilität der Ladungsträger bestimmen. Es ergibt sich

$$\mu = \left( \frac{d_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{r,SiO}_2}} + \frac{d_{\text{h-BN}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{r,h-BN}}} \right) \cdot \frac{\partial \sigma_{2D}}{\partial U_{\text{Gate}}} \approx 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}. \quad (3.8)$$

Diese Mobilität liegt weit unter den für Graphen zu erwartenden Werten  $\geq 15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [GN07], was, wie schon die geringe Leitfähigkeit, auf starken Einfluss der Verunreinigungen oder des REM schließen lässt.

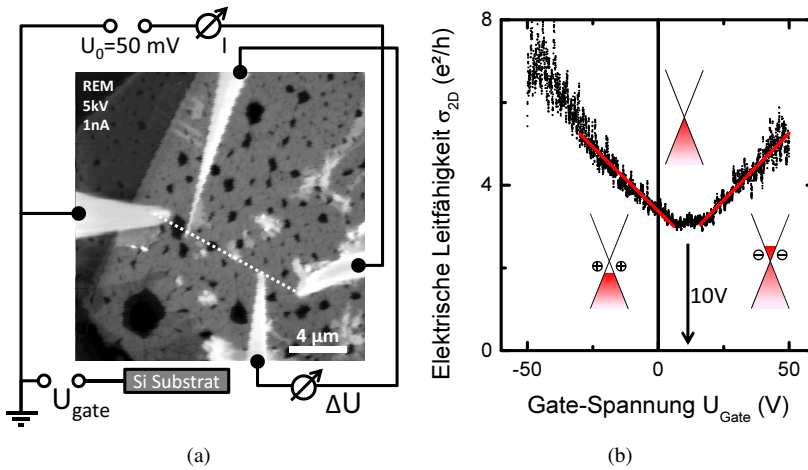


Abbildung 3.16: (a) REM-Abbildung der Spitzenanordnung und Funktion während einer Leitfähigkeitsmessung in Abhängigkeit des elektrischen Felds. Die Kontaktpunkte der Spitzen sind auf einer Geraden (weiß gestrichelt). Das Graphen weist zahlreiche Blasen (schwarz) und mechanische Beschädigungen (weiß) auf. Die äußeren Spitzen sind verbogen. (b) Die Leitfähigkeit des Graphens in Abhängigkeit des Potentials des Back-Gates ist dargestellt. Der Ladungsneutralitätspunkt liegt bei einer Gate-Spannung von  $10 \text{ V}$  vor. Die Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandstruktur sowie die Majoritätsladungsträgerart in den einzelnen Bereichen der Kurve ist skizziert. Die beiden Steigungen (rote Geraden) wurden zu  $\approx 2,5 \mu\text{A}/\text{V}^2$  bestimmt, was einer Feldeffekt-Beweglichkeit von  $\mu \approx 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  entspricht.

### 3.8 Anheben von Graphen

Der Wechsel des Substrats unter dem Graphen von  $\text{SiO}_2$  zu dem ultraflachen h-BN hatte bereits zum Zweck, die elektrischen Eigenschaften des Graphens vom Substrat zu entkoppeln. Ein weiterer Schritt zu ungestörtem elektrischen Transport durch Graphen ist das gänzliche Weglassen eines Substrats. Dies kann durch freischwebendes Graphen erreicht werden. Ohne einen flächigen Kontakt zu einem Substrat wie  $\text{SiO}_2$  ist der elektrische Transport durch solche Schichten nicht durch Wechselwirkungen mit einer Unterlage beeinflusst. Des Weiteren kann bei freischwebenden Schichten auch Einflüsse durch mechanische Kräfte und Verzerrung des Gitters erwartet werden.

Dieser Abschnitt beschreibt erfolglose Versuche, eine Graphenflocke mittels Multispitzen-RTM anzuheben. Dazu wählten wir aufgrund der einfachen Herstellung und großen Reinheit erneut Graphenflocken, welche durch Exfoliation hergestellt und auf einer oxidierten Siliziumprobe abgelegt wurden. Eine Flocke sollte mit vier RTM Spitzen

### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

angehoben werden, so dass im freischwebenden Zustand Leitfähigkeitsmessungen nach der van-der-Pauw Methode [vdP58] vorgenommen werden können. Es wurden durch Elektronenstrahl-Lithografie Kontaktflächen aus Gold nahe der Ränder von Graphenflocken aufgebracht um Haftung zwischen den Spitzen und dem Graphen zu erzielen. Die Kontaktflächen sind 150nm bis 250nm im Durchmesser und 20nm dick, mit einer etwa 5nm dicken Adhäsionsschicht aus Chrom zwischen Graphen und Gold. Die Proben wurden von Stephan Engels präpariert. Abbildung 3.17(a) zeigt eine Flocke mit vier Kontakten. Nicht immer hat das Graphen die Lithografie unbeschadet überstanden. In Abbildung 3.18(c) erkennt man Goldkontakte, jedoch fehlt das Graphen.

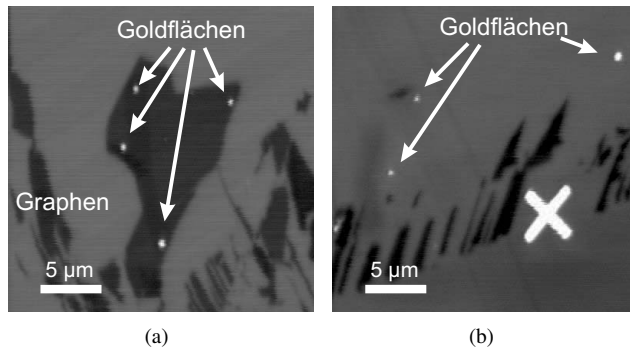


Abbildung 3.17: (a) Graphenflocke mit lithografisch aufgetragenen Goldfeldern als Kontaktflächen für Tunnelspitzen, abgebildet mit Probenstrom im REM. An diesen Kontaktflächen soll das Graphen angehoben werden. (b) Hier ist die Graphenflocke bei einem Prozessschritt verloren gegangen. Die Goldfelder sind an den vorgesehen Stellen.

Sobald eine Spitze zur Erdung an eine Flocke angenähert war und im Kontakt zu einem Goldfeld stand, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, konnten mit einer weiteren Spitze RTM-Aufnahmen des Graphens und der anderen Goldfelder gemacht werden (Abbildung 3.18(a)). In dieser Konfiguration, mit zwei Spitzen, wurde versucht einen stabilen mechanischen Kontakt zwischen einer RTM Spitze und einem Goldfeld zu erzeugen, der es erlaubt, das Goldfeld mitsamt dem unterliegenden Graphen anzuheben. Diesen mechanisch stabilen Kontakt zwischen Spitze und Goldfläche herzustellen wurde auf zwei Arten versucht. Zum einen durch Anpressdruck, und zum anderen durch Stromfluss.

Für ersteres wurde  $I/z$ -Spektroskopie betrieben. Aus dem Tunnelkontakt heraus wurde die Spitze bis zu 400nm auf dem Gold abgesenkt und drückte so unter Verformung der Spitze auf das Metallfeld. Der mechanische Kontakt konnte anhand des elektrischen Stroms zur anderen Spitze überwacht werden. Durch eine angelegte Spannung von 0,1V zur Erdungsspitze konnte ein Stromfluss von mehreren  $\mu\text{A}$  gemessen werden. Somit kann beobachtet werden, wann der Kontakt zwischen Spitze und Metallfeld

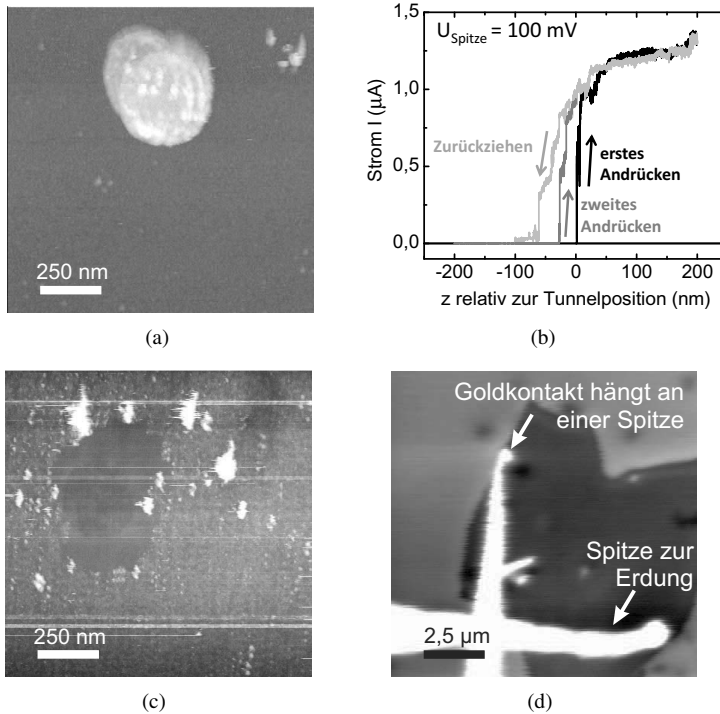


Abbildung 3.18: (a) zeigt eine RTM-Abbildung eines Goldfelds. Die bereits abgenutzte Spitze bildet das Feld mehrfach ab. (b) zeigt eine  $I/z$ -Kurve, bei der eine Tunnelspitze 200 nm auf das in (a) gezeigte Feld abgesenkt wurde. (c) zeigt die Graphenoberfläche ohne den Goldkontakt. Nach wiederholten RTM-Scans und  $I/z$ -Kurven hat er sich während des Andrückens der Spitze vom Graphen gelöst. Das REM Bild (d) offenbart, dass das Kontaktfeld an der Tunnelspitze hängt.

abreißt, wenn die Spitze zurückgezogen wird. Würde man das Feld, und das unterliegende Graphen mit der Spitze anheben, dann läge auch für Abstände größer als dem ursprünglichen Tunnelabstand noch elektrischer Kontakt vor. Für Absenken der Spitze bis 150 nm zeigte sich ein elastisches Verhalten der Tunnelspitze ohne das Goldfeld mit anzuheben. Ab 200 nm Absenkung kamen auch inelastische Spitzen- oder Goldfeld-Änderungen hinzu, ohne jedoch das Graphen anzuheben. Elektrischer Kontakt jenseits des ursprünglichen Tunnelkontakts wurde nur selten und für kleine Abstände beobachtet. Abbildung 3.18(b) zeigt beispielsweise ein Abreißen des Kontakts erst 100 nm über der ursprünglichen Tunnelhöhe. Dies wird jedoch nicht auf eine Anhebung des Graphens zurückzuführen sein, sondern darauf, dass die Spitze elastisch ist und am Gold haftet. Ebenso verformt sich die Goldfläche, wie sich in RTM-Bildern, aufgenommen zwischen den Kontaktversuchen, zeigt. Abbildung 3.18(a) zeigt eine dieser Aufnah-

### 3 Multispitzen-Messungen an Graphen auf hexagonalem Bornitrid

men. Durch den wiederholten, harten Kontakt der Spitze mit der Probe verändert sich die Spitze auch selbst und ist nicht mehr für scharfe Abbildung geeignet. So ist in einem Fall ein Stück der Spitze in dem Goldfeld stecken geblieben, wie nachfolgende RTM Bilder zeigten.

Nach einigen  $I/z$ -Anhebeversuchen hat sich der Goldkontakt von dem Graphen gelöst und blieb an der Tunnelspitze haften. Das Graphen blieb dabei unbeschädigt und es konnten noch immer RTM Aufnahmen angefertigt werden (Abbildung 3.18(c)). Man erkennt, dass um die freigewordene Fläche herum das Graphen sehr verunreinigt ist. Dies ist einerseits auf die Behandlung durch die lithografische Aufbringung der Goldflächen erklärbar. Bereits bei Graphen, welches mittels des Fotolacks PMMA auf eine h-BN Flocke transferiert wurde, zeigten sich starke Verunreinigungen (Abschnitt 3.5.2). Andererseits sind auch durch bei vorherigen RTM Scans entstandene Beschädigungen des Graphens mit der bereits angegriffenen Spitze vorhanden. Aufgrund der großen Bildbereiche und Höhenunterschiede in den RTM Bildern wurde eine hohe Abbildungsgeschwindigkeit, ein schnelles Feedback und eine hohe Verstärkung der Piezospansungen gewählt. Ebenso war das RTM starr mit der Vakuumkammer verbunden, um bessere REM Aufnahmen zu erzielen. Aufgrund dessen ist wiederholter Kontakt zwischen Spitze und Probe, und dadurch hervorgerufene Defekte eine mögliche Quelle für diese Verunreinigungen.

Ein weiterer Versuch, eine stabile Verbindung zwischen Spitze und Goldfeld zu erzeugen, die es ermöglicht, das Feld mitsamt unterliegendem Graphen anzuheben, war die beiden Metalle durch hohen Stromfluss zusammen zu schweißen. Dazu wurde das Feedback der Tunnelspitze über einem Goldfeld deaktiviert und die Spitze manuell mittels Offset am entsprechenden Hochspannungsverstärker in den Kontakt mit dem Feld gebracht. Durch Spannungen bis 10 V zwischen der Tunnelspitze und der Spitze für den Grundkontakt der Flocke wurde ein Stromfluss durch das Feld herbeigeführt. Bis zu 10 mA wurde so durch die Spitzen, die Kontaktstellen und das Graphen geleitet. Ein Gesamtwiderstand unter 1 k $\Omega$  wurde erreicht. Beim Zurückziehen der Spitze vom Goldfeld zeigte sich dennoch auch hier nie, dass der Kontakt bestehen blieb und das Feld mit Graphen angehoben würde. Es konnte keine bleibende mechanische Verbindung hergestellt werden.

Obwohl es somit nicht möglich war, das Graphen anzuheben, zeigte sich ein anderer interessanter Effekt. Durch die geringen Kontaktwiderstände und hohen Stromdichten bekam man einen starken Potentialgradienten im Graphen. Da, wie bereits in Abschnitt 3.3 gezeigt wurde, das Potential des Graphens einen starken Einfluss auf den Kontrast in der REM Abbildung hat, konnte dieser Potentialverlauf im REM abgebildet werden. Abbildung 3.19 zeigt das Graphen kontaktiert mit Spitzen auf verschiedenen Potentialen. Es zeigt sich, abhängig vom Potential der Graphenflocke die bereits beobachtete Kontrastinversion im Probenstrombild. In Abbildung 3.19(c) ist das Graphen mit zwei Spitzen kontaktiert. Durch Spitzenpotentiale von  $\pm 6,2$  V wird ein Strom von 1,1 mA durch das Graphen getrieben. Zwischen den beiden Kontaktstellen gibt es einen Span-

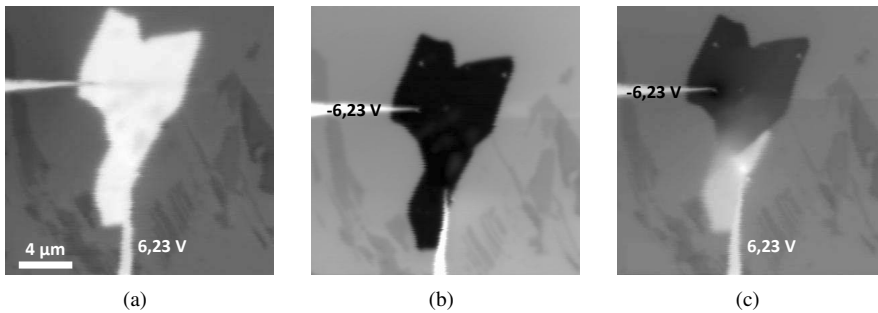


Abbildung 3.19: REM Probenstromaufnahmen der Graphenflocke mit Goldfeldern. In (a) kontaktiert mit der unteren Tunnelspitze, mit einem Potential von  $+6,2\text{ V}$ , (b) mit der linken Tunnelspitze, mit einem Potential von  $-6,2\text{ V}$ , und (c) kontaktiert mit beiden Tunnelspitzen gleichzeitig. Hier fließt ein Strom von  $1,1\text{ mA}$  zwischen den Spitzen. Der Potentialgradient im Graphen ist im REM-Kontrast sichtbar. Es zeigen sich Stufen. Der potentialabhängige Kontrast ist hier gegenüber Abbildung 3.6 invertiert, da mit Probenstrom statt SED aufgenommen.

nungsabfall aufgrund des Stromflusses. Dieser äußert sich in einer Helligkeitsänderung der REM-Abbildung innerhalb des Graphens. Auch ein Potentialsprung ist sichtbar. Dort könnte eine Änderung der Dicke der Schicht, oder auch ein Riss im Graphen vorliegen.

## 3.9 Zusammenfassung und Ausblick: Graphen

Es wurde demonstriert, dass mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop grundlegende Transportmessungen an einzelnen Graphenflocken auf isolierenden Substraten möglich sind. Eine große technische Herausforderung war die Bedienung des Multispitzen-RTM, ohne allzu häufig Spitzen und Proben durch Kontaktverlust oder mechanische Vibrationen zu beschädigen.

Tunnelspitzen konnten, überwacht im REM, bis in den Kontakt mit einer isolierten Graphenschicht gebracht werden. Graphen konnte so ohne äußeren Kontakt mittels Rastertunnelmikroskop abgebildet werden. Mit bis zu vier Spitzen wurden elektrische Messungen zur Charakterisierung des Graphens vorgenommen. Es wurden unter anderem die Leitfähigkeit von Graphen auf hexagonalem Bornitrid gemessen und die Ladungsträgermobilität anhand von Feldeffekt-abhängigen Vierpunktmessungen bestimmt. Die Graphenproben wiesen einen unerwartet hohen Flächenwiderstand ( $\rho_{2D} = 16,2 \pm 0,3 \text{ k}\Omega/\square$ ) und eine niedrige Feldeffekt-Mobilität ( $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) auf, welche in Verunreinigung der Proben durch den komplexen Produktionsprozess, sowie Falten und Blasen in den Graphenschichten begründet sein könnte. Eine Strahlenbelastung des Graphens durch das Rasterelektronenmikroskop war unvermeidbar und ihr Effekt auf die Leitfähigkeit des Graphens unbekannt.

Zukünftige Experimente an Graphen können insbesondere bei Weiterentwicklung des Multispitzen-Rastertunnelinstruments interessant werden. Eine Möglichkeit ist die Potentiometrie an Graphen und anderen dünnen Schichten mittels Multispitzen-Rastertunnelmikroskop. Anstelle von Vierpunktmessungen wären Potentialkarten zwischen zwei Stromfluss induzierenden Spitzen bis hin zur Kartografierung des Potentialverlaufs um einzelne Defekte denkbar. Vielversprechend wäre weiterhin die Verwendung eines Multispitzen-RTM in einem Kryostaten und mit Magnetfeld, um die einzigartigen quantenmechanischen Eigenschaften des Graphens dem Multispitzen-RTM zugänglich zu machen. Des Weiteren würde sich die zuverlässige Verwendung des Multispitzen-Systems bei leitfähigen Strukturen auf isolierenden Substraten wie dem hier vorliegenden  $\text{SiO}_2$  und h-BN durch Rasterkraft-Fähigkeiten stark verbessern.

## 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

Neben dem zweidimensionalen Graphen sind auch Messungen an Halbleiter-Nanodrähten Bestandteil dieser Doktorarbeit. III/V-Nanodrähte besitzen großes Potential für den Aufbau neuartiger elektronischer und opto-elektronischer Bauteile. Gründe dafür sind ihre quasi-eindimensionale Struktur, das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und die Möglichkeiten, axiale und radiale Strukturen aus Halbleitern mit verschiedenen Gittern epitaktisch aufeinander zu wachsen.

Nanodrähte werden meist in einem „bottom-up“ Verfahren auf Substraten gewachsen. Dabei können verschiedene Epitaxieverfahren wie Molekularstrahlepitaxie oder metallorganische Gasphasen-Abscheidung zum Einsatz kommen. Mittels Vorstrukturierung der Probenoberfläche oder durch Katalysatorpartikel werden Nanodrähte gewachsen, welche auf der Oberfläche des Substrats, meist senkrecht, stehen. Durch Hinzufügen von verschiedenen Dotierstoffen während des Wachstums des Drahtes können Halbleiter-Nanodrähte zu  $n$ - oder  $p$ -Typ Materialien gemacht werden. Durch Änderung des Dotierstoffes während der Präparation sind auch komplexe Strukturen wie axiale  $pn$ -Übergänge im Nanodraht möglich. Es wurden bereits Prototypen von Solarzellen mit hoher Effizienz [WAA<sup>+</sup>13], Leuchtdioden [SMT<sup>+</sup>08] oder auch Feldeffekt-Transistoren mit neuartiger Gate-Geometrie [BWFS06] basierend auf freistehenden Nanodrähten demonstriert.

Für meine im folgenden beschriebenen Experimente kooperierten wir mit der Technischen Universität Ilmenau, genauer der Arbeitsgruppe von Prof. Thomas Hannappel, sowie mit Dr. Werner Prost von der Universität Duisburg-Essen, welche im Rahmen eines BMBF-Projekts („nano-III/V-pin’s“, Projekt 03SF0404A) neuartige Solarzellen auf Basis von freistehenden GaAs-Nanodrähten entwickeln. Zur Gestaltung und Konstruktion solcher Bauteile aus Nanodrähten ist eine präzise Kontrolle der Dotierung entlang der Drähte unverzichtbar.

In diesem Kapitel wird nun zunächst die Herstellung der Nanodraht-Proben mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (metal-organic vapor-phase-epitaxy, MOVPE) beschrieben. Anschließend wird erläutert, wie freistehende Nanodrähte mit einem Multispitzen-RTM für elektrische Untersuchungen wie der Widerstandsmessung nach



der Vierpunktmethode kontaktiert werden konnten. Es werden verschiedene Ergebnisse präsentiert. Zunächst wird der Effekt des elektronenstrahlinduzierten Stroms (electron beam induced current, EBIC), welcher bei kontaktierten Nanodrähten durch das Rasterelektronenmikroskop ausgelöst wird, beschrieben. Des Weiteren wird gezeigt, dass GaAs-Nanodrähte höchst flexible Strukturen sind, welche sich, wie bereits in [ADS<sup>+</sup>12, WWJ<sup>+</sup>11] beschrieben, stark elastisch verformen lassen. Hier wird nun der Einfluss der Verformung auf die Leitfähigkeit der Nanodrähte untersucht. Abschließend werden axiale Widerstandsprofile von Nanodraht-Präparationen auf verschiedenen Substraten vorgestellt und verglichen, um Rückschlüsse auf Substrat- und Temperaturabhängigkeit der Dotierstoffkonzentration zu erhalten.

### 4.1 Wachstum per metallorganischer Gasphasenepitaxie

Die in dieser Arbeit untersuchten GaAs-Nanodrähte wurden über den vapor-liquid-solid-Wachstumsmechanismus (VLS), wie zuerst von R. S. Wagner und W. C. Ellis 1964 für Silizium-Whisker beschrieben [WE64], hergestellt. Er basiert darauf, dass die direkte Adsorption von Halbleiter-Material aus der Gasphase eines Vorläufergases an der kristallinen Oberfläche weitaus langsamer abläuft als der Umweg über eine flüssige Legierungsphase mit einem Katalysator. Der Ablauf ist in Abbildung 4.1 skizziert. Gold-Nanopartikel auf der Substratoberfläche werden in einer Atmosphäre mit Gallium- und Arsen-haltigen Vorläufergasen geheizt. Dabei absorbieren sie Ga aus dem Dampf und verflüssigen sich dabei aufgrund der Absenkung des Schmelzpunkts der entstehenden Legierung. Sobald der Tropfen übersättigt, werden Ga und As am Übergang zum Substrat in kristalliner Form abgeschieden. Ein Nanodraht wächst aus dem Tropfen und hebt ihn dabei in die Höhe. Bei hohen Wachstumstemperaturen kann auch ein Schalenwachstum direkt auf den Seitenwänden des Nanodrahts stattfinden.

Alle in diesem Kapitel untersuchten Proben wurden von Matthias Steidl (Technische Universität Ilmenau) im Rahmen seiner Doktorarbeit angefertigt. Dazu verwendete er ein MOVPE-System des Typs Aixtron 200RF, welches in der Universität Duisburg-Essen, im Center for Semiconductor Technology and Optoelectronics (ZHO) beherbergt ist. Mit Zn *p*-dotierte GaAs-Nanodrähte wurden nach einer immer identischen Prozedur mit zwei Temperaturstufen per MOVPE gewachsen. Jedoch wurden variierende Substrate verwendet. Die Substrate waren *n*-GaP(111)-B, sowie *n*- und *p*-GaAs(111)-B Wafer. Das Substrat lag in Stücken von etwa 1 cm<sup>2</sup> vor. Auf diese wurden Gold Nanopartikel mit einem Durchmesser von 100 nm in einer Kolloidlösung aufgebracht. Diese dienten als Keime für das Nanodraht-Wachstum. Gallium und Arsen, sowie das Zink zur *p*-Dotierung wurden in Form von metallorganischen Verbindungen, als Trimethyl-Gallium (TMGa), Tertiärbutyl-Arsen (TBAs) und Diethyl-Zink (DEZn) aus nicht gas-

#### 4.1 Wachstum per metallorganischer Gasphasenepitaxie

förmigen Quellen, sogenannten Bublern, mittels  $H_2$  als Trägergas bezogen. Das hauptsächliche Trägergas in der Reaktionskammer war  $N_2$ . Während der Probenpräparation lag immer ein Gasfluss von 3,4 l/min bei einem Druck von 50 mbar vor.

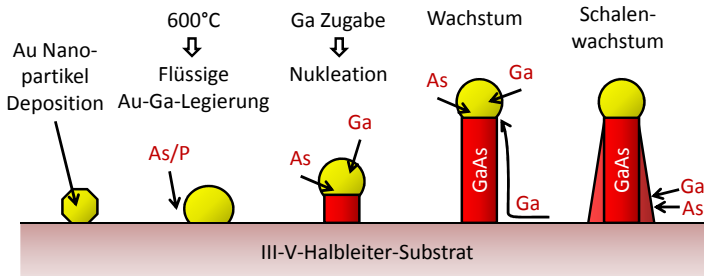


Abbildung 4.1: Schaubild zum Nanodraht-Wachstum per vapor-liquid-solid-Wachstum durch metallorganische Gasphasenabscheidung. Gold-Nanopartikel werden als Katalysator auf das Substrat aufgebracht. Bei 600°C nehmen sie Ga aus der Substratoberfläche auf und schmelzen. Durch Zugabe von Ga und As aus der Dampfphase eines metallorganischen Vorläufergases wird der Tropfen mit Ga gesättigt und es baut sich GaAs an der Phasengrenze des Tropfens zum kristallinen Substrat ab. Der Nanodraht wächst mit dem Tropfen an der Spitze in die Höhe. Auch an den Seitenwänden des Nanodrahts tritt bei hohen Temperaturen Schalenwachstum von GaAs direkt aus der Vorläufergas-Phase auf.

Beim Wachstum von GaAs-Nanodrähten ist ein feines Zusammenspiel aus Wachstumstemperatur und Wachstumsqualität der Nanodrähte beobachtet worden [JGT<sup>+</sup>07]. Während bei 450°C eine mit bis zu 99% hohe Quote an senkrechtem Wachstum von Nanodrähten auftritt, erhält man bei einer niedrigeren Temperatur von 400°C weniger senkrecht stehende Drähte. Andererseits führt die niedrigere Temperatur auch zu verbessertem kristallinen Wachstum und unterdrückt das Schalenwachstum. Deshalb wird in dieser Arbeit ein Wachstumsprozess mit zwei verschiedenen Temperaturabschnitten zum VLS-Wachstum von GaAs-Nanodrähten verwendet, wie in [JGT<sup>+</sup>07] beschrieben. Der Nanodraht-Sockel wurde bei einer Temperatur von 450°C gewachsen, um die zuverlässige Nukleation von senkrechten Nanodrähten auf dem Substrat zu ermöglichen. Die Wachstumsprozedur wird bei einer auf 400°C reduzierten Temperatur fortgesetzt. So wachsen lange, hochqualitative Drähte, welche fast keine Verjüngung durch Schalenwachstum aufweisen. Die Abbildung 4.2(a) zeigt einen so gewachsenen Draht. Der bei 450°C gewachsene Sockel ist dicker als der Rest des Drahts. In Abbildung 4.2(b) ist die hohe erzielte Ausbeute an senkrechten Nanodrähten zu sehen.

Der genauere Ablauf der Wachstumsprozedur ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Durch Erhitzen auf 600°C für 10 min entstand aus dem Goldpartikel ein Tropfen einer Legierung mit Gallium, welcher mit dem Substrat verschmolz. Dabei wurde TBAs (oder TBP bei GaP-Substrat) in den Reaktor eingelassen, um vom Substrat desorbierendes Mate-

#### 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

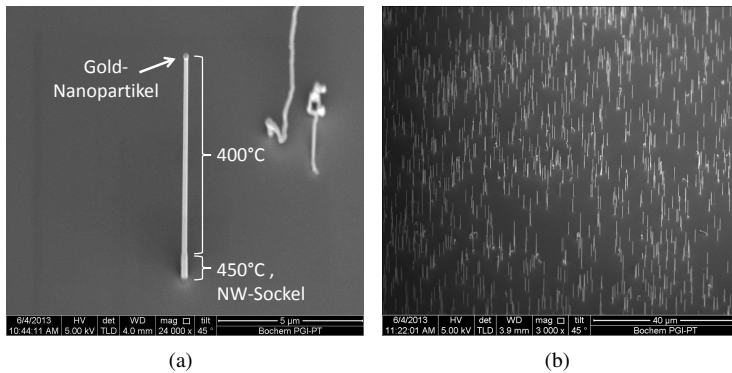


Abbildung 4.2: Hochauflösende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von GaAs-Nanodrähten, gewachsen mit zwei Temperaturstufen. Die Probe ist um  $45^\circ$  verkippt. In (a) erkennt man den Goldtropfen auf dem Nanodraht und den dickeren Sockel, welcher bei erhöhter Temperatur gewachsen wurde. (b) zeigt eine Insel von freistehenden, parallelen Nanodrähten.

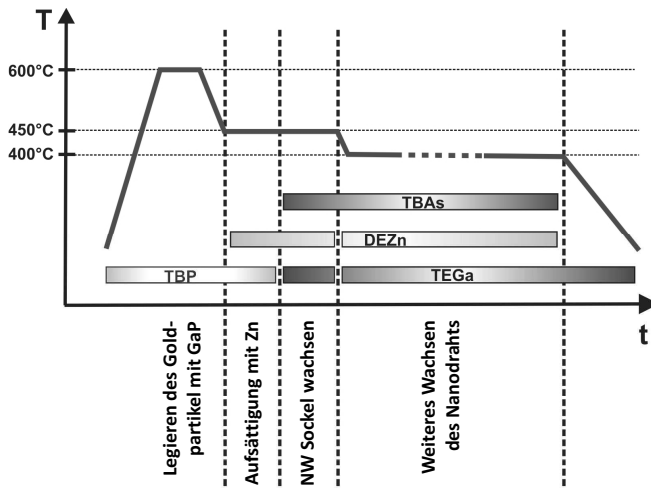


Abbildung 4.3: Diagramm der einzelnen Prozessschritte zum Wachstum von *p*-dotierten GaAs-Nanodrähten auf GaP. Der Goldpartikel wird vor Wachstumsbeginn mit Zn als Dotierung aufgesättigt. Es werden zwei verschiedene Wachstumstemperaturen für den Nanodraht verwendet. Die verschiedenen Vorläufgase (Balken) sowie der Temperatur der Probe (Graph) sind dargestellt.

rial zu ersetzen. Die Probe wurde anschließend auf 450°C abgekühlt. Für 4 min wurde zusätzlich DEZn als Quelle für die Dotierung des zukünftigen Nanodrahts eingelassen, um eine Vorsättigung des Katalysatortropfens mit Zn zu erzielen. Dies sollte für eine hohe Dotierung des Nanodrahts von Wachstumsbeginn an sorgen. Das Nanodraht-Wachstum fand mit TMGa und TBAs in einem konstanten molaren V/III-Verhältnis von 2,5 statt. DEZn wurde mit einem II/III-Verhältnis von 0,002 eingelassen. Nach 3 min Wachstum wurde die Temperatur auf 400°C gesenkt und das Wachstum für 30 min fortgesetzt. Die resultierenden Nanodrähte wiesen einen Durchmesser von etwa 130 nm im Sockelbereich und etwa 110 bis 90 nm entlang des oberen Bereichs auf. Die Länge der Drähte variierte von etwa 4 µm bis 12 µm zwischen den einzelnen Präparationen und teilweise auch innerhalb einer einzelnen Präparation an verschiedenen Stellen eines Substrats.

## 4.2 Freistehende Nanodrähte im Multispitzen-Rastertunnelmikroskop

Der in dieser Arbeit angewandte Ansatz, Nanodrähte zu untersuchen, ohne sie vom Substrat zu trennen, bietet nicht nur Vorteile, wie die Möglichkeit den anwendungsrelevanten Übergang zum Substrat elektrisch charakterisieren zu können, sondern auch apparative Herausforderungen. Zunächst musste die Probe so ausgerichtet sein, dass es geometrisch möglich ist, Tunnelspitzen und Nanodrähte zusammen zu bringen. Dann mussten die Spitzen von mehreren Millimetern Abstand kontrolliert bis zum tatsächlichen Kontakt an einem ausgewählten Nanodraht angenähert werden. Erst danach konnten mit den Spitzen elektrische Messungen an den Nanodrähten erfolgen.

### 4.2.1 Probenausrichtung

An das Design des Probenhalters für die Nanodraht-Proben gibt es einige Anforderungen. Es muss möglich sein, die Drähte im Rasterelektronenmikroskop zu sehen, und sie gleichzeitig mit hinreichend vielen Tunnelspitzen für Vierpunktmessungen erreichen zu können. Die Kontaktpositionen der einzelnen Spitzen zu einem Nanodraht müssen erfasst werden können. Dies schließt die übliche, waagerechte Montage des Substrats aus, da man sonst mit dem REM von oben auf die senkrechten Nanodrähte schaut (Abbildung 4.4(a)). Die Höhe, in welcher man den Nanodraht mit einer Tunnelspitze kontaktieren würde, wäre nicht ersichtlich. Eine komplett senkrechte Montage der Probe, welche eine gute Seitenansicht der Nanodrähte im Elektronenmikroskop ermöglicht, lässt nur genügend Raum, um zwei Tunnelspitzen zu verwenden (Abbildung 4.4(b)). Dies würde für Vierpunktmessungen nicht ausreichen.

#### 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

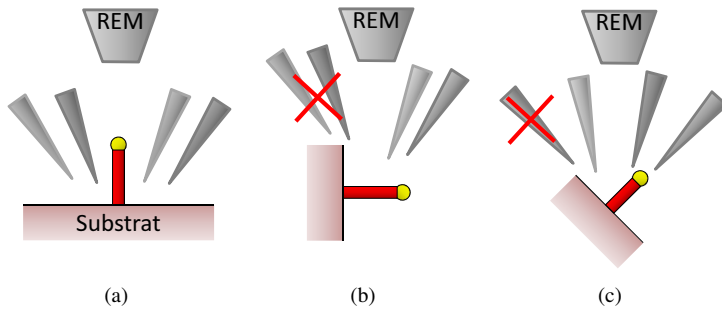


Abbildung 4.4: (a) Bei waagerechter Probenmontage sieht man senkrecht stehende Nanodrähte im REM nur in der Draufsicht. (b) An eine senkrechte Probe können nicht genügend Spitzen angenähert werden. (c) Eine unter  $45^\circ$  gehaltene Probe erlaubt, Nanodrähte im REM zu sehen und drei Tunnelspitzen anzunähern. Diese Geometrie wurde gewählt, denn mit dem Substrat als vierten Kontakt ist dies ausreichend für Vierpunktmessungen.

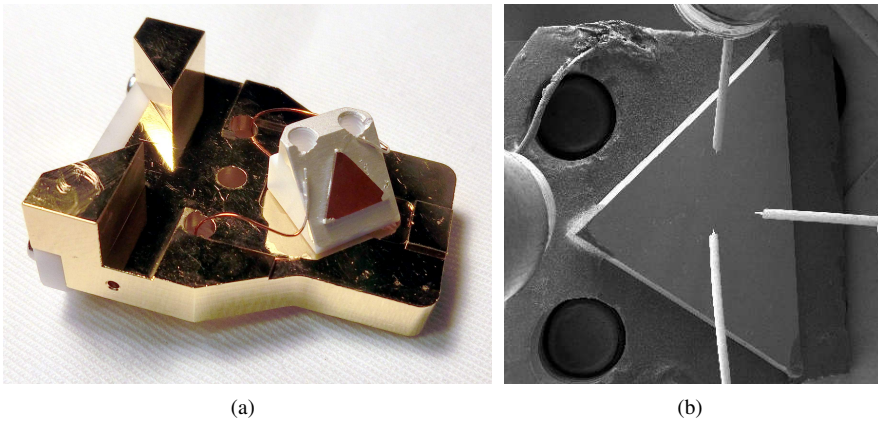


Abbildung 4.5: (a) Ein Probenhalter, ausgestattet mit einem gewinkelten Keramikblock. Ein dreieckiges GaP Probenstück mit GaAs-Nanodrähten ist mit Silberleitlack auf dem Block fixiert und mit zwei Kupferdrähten kontaktiert. Zur Vermeidung von Aufladungen im REM wurden nach oben zeigende Flächen der Keramik ebenfalls mit Silberleitlack bestrichen. (b) REM Ansicht einer so montierten Probe im Multispitzen-RTM.

Deshalb wurde eine Verkipfung der Probe im Winkel von  $45^\circ$  zur waagerechten gewählt, wie in Abbildung 4.4(c) skizziert. Hierzu wurden Createc-Probenhalter mit

einem Winkelstück aus Keramik modifiziert, (siehe Abbildung 4.5(a)). Diese Montage ermöglicht die Abbildung der Nanodrähte im Elektronenmikroskop, bei welcher die Länge  $L$  der Drähte um einen winkelabhängigen Faktor gestaucht erscheint. Für die sichtbare Länge  $L_{\text{REM}}$  eines Nanodrahts in der REM Abbildung, und auch für die Kontaktabstände von Spitzen entlang eines Drahts ist

$$L_{\text{REM}} = \sin(45^\circ) \cdot L \approx 0,7 \cdot L. \quad (4.1)$$

In dieser Arbeit sind, wenn nicht anders gekennzeichnet, die gestreckten Längen und Abstände  $L$  anstelle der im REM sichtbaren  $L_{\text{REM}}$  angegeben.

Die Probe wurde so ausgerichtet, dass eine der Tunnelspitzen senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist, und somit parallel zu den Nanodrähten auf der Probe steht. Mit dieser Spitze wurden Drähte in den folgenden Messungen an ihrem oberen Ende, an dem Goldpartikel, kontaktiert. Die zwei Spitzen seitlich von dieser Spitze haben ausreichend Raum um einen Draht entlang seiner Länge, an beliebigen Orten zwischen Goldpartikel und Übergang zum Substrat zu kontaktieren, um orts aufgelöst die elektrischen Eigenschaften des Drahts zu untersuchen. Die letzte Tunnelspitze würde parallel zur Probenoberfläche verlaufen und könnte somit nicht verwendet werden. Deswegen war diese RTM-Einheit, wie in der REM-Aufnahme 4.5(b) ersichtlich, für die Dauer der Experimente an Nanodrähten nicht mit einer Spitze bestückt.

### 4.2.2 Kontaktieren mit Tunnelspitzen

Eine Herausforderung beim Manövrieren der Tunnelspitzen besteht bei der gewählten Verkipfung der Probe darin, dass nicht nur Spitzenbewegungen in z-Richtung zu einer Kollision mit der Probenoberfläche führen können, sondern auch Bewegungen in der x-y-Ebene. Deshalb wurde beim groben Positionieren der Spitzen durch ein optisches Mikroskop der Abstand zwischen den Spitzen und ihren Reflexionen im schrägen Substrat beobachtet. Die grob positionierten Spitzen wurden weiter mit der automatischen Annäherungsfunktion der RTM-Software, mit Tunnelstromdetektion, an die Probenoberfläche nahe der zu untersuchenden Nanodrähte angenähert. Aufgrund der Neigung des Substrats konnte man einen Ort zum Annähern wählen, welcher etwa die gleiche z-Koordinate besaß wie der gewünschte Kontaktpunkt auf dem Draht (Abbildung 4.6(a)). Es wurde für das Annähern ein hohes Tunnelspitzen-Potential von +8 V im Fall n-dotierter Substrate und -8 V bei p-dotiertem Substrat gewählt. Dies war erforderlich, da die Probenoberfläche nicht im UHV gereinigt werden konnte. Verunreinigungen durch den MOVPE-Prozess und eine dünne Oxidschicht von Proben-transport und Montage an Luft haben bei niedrigen Spannungen das Fließen eines Stroms verhindert und in den ersten Versuchen der automatischen Annäherung zu verbogenen Tunnelspitzen geführt.

#### 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

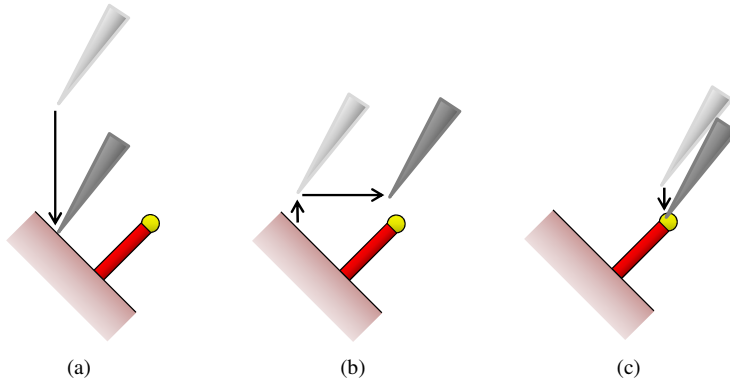


Abbildung 4.6: Möglicher Ablauf, um eine Tunnelspitze bis in den Kontakt mit einem Nanodraht anzunähern. (a) Zunächst die grob positionierte Spitze mittels Tunnel-feedback an das Substrat an eine geeignet hoch liegender Stelle annähern. (b) Manövrieren der Spitze mit HV-Offset und, falls nötig, mit „slip-stick“-Schritten zum gewünschten Kontaktpunkt. (c) Korrekte Höhe für den Kontakt suchen.

Einmal angenähert wurden die Spitzen vorsichtig in x- und y-Richtung an die geplanten Kontaktpositionen entlang eines Nanodrahts gefahren (Abbildung 4.6(b)). Dies geschah durch statische Verformung der Piezoantriebe durch manuelle Einstellung der Offsets der Hochspannungsverstärker (HVs), ohne Verwendung der RTM-Steuersoftware. Diese letzten Mikrometer lagen oftmals innerhalb der Reichweite der Spitzen allein per HV-Offset (siehe Abschnitt 2.3.1). Falls dennoch erforderlich, wurden kleine „slip-stick“-Schritte, in sicherer Entfernung vom Substrat, Nanodraht und von anderen Spitzen, ausgeführt, um die gewünschte Position zu erreichen. Alle Spitzenbewegungen wurden im REM im Videomodus überwacht.

Das REM zeigt jedoch nur die Position der Spitzen in x-y-Richtung. Ob man nun die richtige Höhe zum Kontaktieren eines Nanodrahts an der gewünschten Position hat, muss über den direkten Versuch, in Kontakt zu kommen, geschehen. Durch eine passend gewählte Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe zeigte sich ein Kontakt direkt durch einen Stromfluss. Dieser wurde meist durch einen in Reihe geschalteten Widerstand begrenzt, um das Durchbrennen des Nanodrahts zu verhindern. Reichte der Bewegungsfreiraum der Spitze in z-Richtung nicht zum Kontaktieren der gewünschten Drahtposition, so musste bestimmt werden, ob die Spitze mit „slip-stick“-Schritten weiter abgesenkt oder angehoben werden musste. Gelang es, durch Kreuzen von Spitze und Nanodraht, einen Kontakt an einer anderen, höher liegenden Stelle der Spitze zu erzielen, so musste die Spitze an einer sicheren Position entsprechend einige Schritte angehoben werden. Andernfalls wurde sie schrittweise abgesenkt, bis ein Kontakt möglich war. Für Messreihen, bei denen die Position einer Spitze variiert werden sollte, wurde diese Spitze so positioniert, dass sie allein durch statische Auslenkung, durch

Offsets der Hochspannungsverstärker in x-y- und z-Richtung, alle gewünschten Punkte kontaktieren konnte.

Es zeigte sich schnell, dass die Nanodrähte sehr flexibel sind und mit Tunnelspitzen leicht elastisch verformt werden konnten. Dies vereinfachte das zerstörungsfreie, stabile Kontaktieren der Nanodrähte mit mehreren Spitzen.

### 4.2.3 Kontaktwiderstände

Ausschlaggebend bei der Verwendung des Multispitzen-RTM für elektrische Leitfähigkeitsmessungen ist, hinreichend guten elektrischen Kontakt zu den betrachteten Nanostrukturen zu erhalten. Deswegen wurde der Kontaktwiderstand für Tunnelspitzen aus Wolfram zu den Halbleiter-Nanodrähten untersucht. Die Spitzen sind in-situ gereinigt (Abschnitt 2.4.1) und haben somit eine metallische, nicht oxidierte Oberfläche. Die eingeschleusten Nanodrähte hingegen können eine minimal dünne Oxidschicht aufweisen, haben darüber hinaus aber noch eine Oberflächenverarmungszone, durch welche hindurch der Kontakt aufgebaut werden muss (siehe Abschnitt 1.4).

Die Nanodrähte können an verschiedenen Stellen kontaktiert werden. Bei den meisten Messungen ist zunächst eine Spitze in Kontakt mit dem Gold Nanopartikel, welcher den Nanodraht abschließt. Um diesen Kontakt zu messen, kann die in Abbildung 4.7(a) skizzierte Mess-Anordnung verwendet werden. Dabei kontaktiert eine weitere Spitze den Nanodraht nahe des Goldpartikels und misst hochohmig die Potentialdifferenz zwischen dem Nanodraht und der anderen Spitze. Aus der Messung erhält man somit die Summe aus dem Kontaktwiderstand von Spitze zu Goldkugel, dem Übergang von Goldkugel zu Nanodraht und dem Widerstand eines kleinen Nanodraht-Segments. Diese Mess-Anordnung ist Teil der für Vierpunktmessungen nötigen Anordnung und wurde somit routinemäßig bei jeder Vierpunktmessung mit gemessen. Dabei hat sich der Kontakt zum Nanodraht über die Goldkugel als sehr gut erwiesen. Je nach Nanodraht und Spitze wurden ohmsche Widerstände von  $R_{\text{Spitze-Gold-NW}} \approx 10 \text{ k}\Omega$  bis  $1 \text{ M}\Omega$  gemessen. Abbildung 4.7(b) zeigt eine dieser Messungen. Innerhalb einer Messreihe, wie sie in Abschnitt 4.5 präsentiert werden, hat der Kontaktwiderstand beim wiederholten Kontaktieren oft nur um wenige Prozent geschwankt.

Damit die in Abbildung 4.7(a) gezeigte Messanordnung funktioniert, muss auch der Kontakt zwischen Wolfram-Spitzen und dem GaAs-Nanodraht hinreichend gut sein. Dieser Kontakt hat sich trotz Metall-Halbleiter-Übergang als ohmsch im entscheidenden Bereich um 0 V Spannungsdifferenz herausgestellt. Der seitliche Kontaktwiderstand zum Nanodraht konnte jedoch signifikant höher als jener zum Gold sein.  $140 \text{ M}\Omega$  wurden an einem Draht gemessen, wie in Abbildung 4.7(d) gezeigt, was noch immer weitaus kleiner als der Eingangswiderstand der Potentialmessung ist ( $10 \text{ T}\Omega$ ). Für höhere Spannungen erhielt man eine starke, nichtlineare Zunahme des Stromflusses, bis hin zum Schmelzen des Nanodrahts zwischen den Spitzen bei einigen  $\mu\text{A}$ . Auch



#### 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

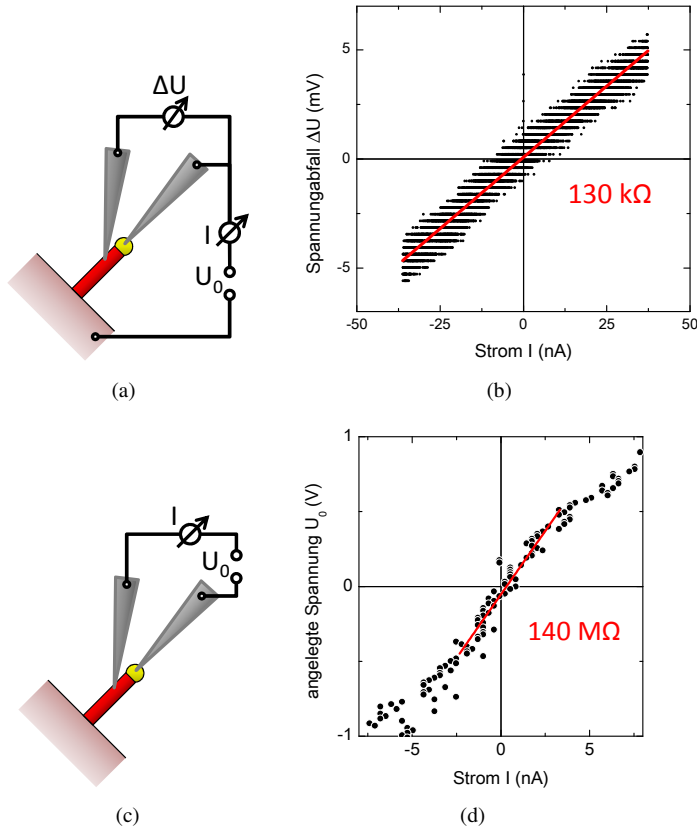


Abbildung 4.7: (a) Anordnung der Spitzen zur Messung des Kontaktwiderstands der Spitze zum Nanodraht über die Goldkugel. (b) Messung in der Anordnung aus (a) an einem Nanodraht auf  $p$ -GaAs-Substrat (Abschnitt 4.5.3). Die 16 Bit Auflösung der Messkarte auf einem Bereich von 20 V führen zu Abstufungen bei der Spannungsmessung. (c) Anordnung der Spitzen zur Messung des Kontaktwiderstands einer Spitze seitlich am Nanodraht. (d) Messung in der in (c) gezeigten Konfiguration an einem Nanodraht auf  $n$ -GaP-Substrat.

in Vierpunktmessungen mit den Spitzen am Draht im Modus für Potentialmessungen zeigten sich selten Kontaktprobleme (siehe nächster Abschnitt). Eine mögliche Barriere oder eine Vorspannung durch die Oberflächenverarmung der Nanodrähte oder den Halbleiter-Metall-Übergang konnten nicht beobachtet werden. Legt man an beiden Enden eines Nanodrahts 0 mV an, so misst eine Potentialmess-Spitze überall entlang des Drahtes ebenfalls 0 mV Potential.

#### 4.2.4 Widerstandsmessung nach der Vierpunktmethode

Obwohl in der gewählten Geometrie nur drei Spitzen in Kontakt mit einem Nanodraht gebracht werden können, wie in Abbildung 4.8(b) der Fall, reicht dies aus, um elektrische Vierpunktmessungen vorzunehmen. Dazu wurde das Substrat, auf welchem die Nanodrähte gewachsen sind, als vierter Kontakt verwendet.

Wie in Abbildung 4.8(a) ersichtlich, wurde ein Strom von der Spitze am Goldpartikel durch den Nanodraht ins Substrat geleitet. Dies allein ermöglichte bereits, Strom-Spannungskurven ( $I/V$ -Kurven) nach der Zweipunkt-Methode aufzunehmen. Man erhält Aufschluss über den Gesamtwiderstand des Systems aus Nanodraht und Substrat. Im Fall von  $n$ -dotiertem Substrat erhielt man klare Diodenkennlinien durch den Übergang zu den  $p$ -dotierten Nanodrähten. Daran erkennt man deutlich, dass der Kontaktwiderstand zum Substrat dominierend sein kann und es notwendig ist, eine Vierpunktmessmethode anzuwenden, um Eigenschaften des Nanodrahts an sich zu bestimmen.

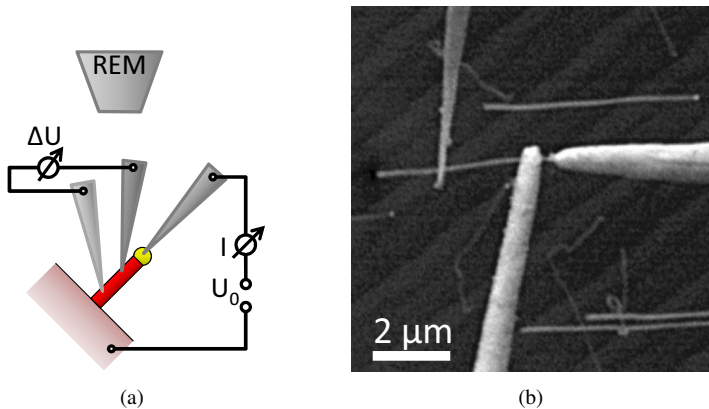


Abbildung 4.8: (a) Schematische Seitenansicht eines für Vierpunktmessungen mit drei Tunnelspitzen kontaktierten Nanodrahts. Ebenso ist die elektrische Messfunktion der Spitzen dargestellt. (b) Ein freistehender Nanodraht, kontaktiert für eine Vierpunktmessung, betrachtet mit dem REM.

Die anderen Spitzen wurden zur stromlosen Potentialmessung an verschiedenen Punkten des Nanodrahts eingesetzt. Mittels „Black-Box“ (siehe Abschnitt 2.3.2) kann das Potential einer Spitze relativ zu einem Referenz-Erdpotential hochpräzise gemessen werden. Dieses Referenzpotential war bei den meisten Messungen gleichzeitig das Potential der Spitze am Goldkontakt, während das Potential des Substrats geändert wurde. Durch Bildung der Differenz  $\Delta U$  der beiden Spitzenpotentiale kann der Spannungsabfall im Nanodraht zwischen den Kontaktstellen der Spitzen berechnet werden.

Bei einer Vierpunktmessung wurde zwischen oberster Spitze und Substrat eine Spannungsrampe  $U_0$  von einigen Volt gefahren und der Stromfluss  $I$  dabei aufgezeichnet. Die Spannungsrampe wurde langsam, über einen Zeitraum von 1 bis 2 min, vorwärts und rückwärts gefahren. Bei diesem Tempo konnten die Spannungsfolger der Potentialmess-Spitzen den Potentialänderungen des Nanodrahts meist gut folgen. War der Kontaktwiderstand zu groß, so zeigte sich dies in Form von Rauschen oder einer Hysterese des Potentialsignals zwischen den verschiedenen Richtungen der Spannungsrampe. Eine Hysterese tritt auf, wenn der Kontaktwiderstand so groß ist, dass die Kapazität der Messkabel und Messbox von einigen pF nicht instantan geladen oder entladen werden kann. Messungen mit schlechtem Kontakt wurden nach Repositionierung der Spitze wiederholt.

Die Drähte zeigten sich mechanisch sehr flexibel, konnten elastisch verbogen und auch abgebrochen werden. In Abschnitt 4.4 wird der Einfluss solcher Verformungen auf den elektrischen Transport untersucht. Um die Leitfähigkeit des Halbleiter-Nanodrahts nicht durch optische Anregung von Ladungsträgern zu beeinflussen, war die Analyse-kammer während aller Widerstandsmessungen abgedunkelt. Auch ist der Elektronenstrahl im REM abgelenkt und trifft, außer bei den im folgenden Abschnitt beschriebenen Messungen, nicht die Probe.

### 4.3 Elektronenstrahlinduzierter Stromfluss

Trifft der Elektronenstrahl des REM auf eine Oberfläche, so werden dort durch die hochenergetischen Elektronen Ladungsträger freigesetzt. Insbesondere in Halbleiterbauteilen mit geringer Ladungsträgerkonzentration, beispielsweise in Verarmungszonen, kann mittels Elektronenstrahl eine so große Menge an Elektron-Loch-Paaren erzeugt werden, dass die Leitfähigkeit sich signifikant ändert. Ist das Bauteil Teil eines Stromkreises, so kann die Auswirkung, ein elektronenstrahlinduzierter Strom (electron-beam induced current, EBIC) direkt gemessen werden. Das EBIC-Signal kann im REM auch als Kontrastsignal zur Abbildung eingesetzt werden und zeigt ortsabhängig den Einfluss des Elektronenstrahls auf den Stromfluss durch das Bauteil.

Sind freistehende GaAs-Nanodrähte Teil eines Stromkreises, so zeigt der Stromfluss ebenfalls eine Reaktion auf den Elektronenstrahl des REM. Dies war einfach zu realisieren. Bereits das Kontaktieren eines Nanodrahts an seinem oberen Ende mit einer Tunnelspitze erzeugte einen geschlossenen Stromkreis, wie in Abbildung 4.9(a) schematisch dargestellt. Die Probenstromabbildung des REM (vergleiche Abschnitt 2.2.2) enthielt so den Strom von Spitze durch den Draht in die Probe in Abhängigkeit der Position des Elektronenstrahls. Die REM-Aufnahmen zeigen jedoch eine Überlagerung der bekannten Probenstromabbildung und des EBIC-Signals. Benachbarte Drähte erscheinen mit oder ohne den für EBIC notwendigen geschlossenen Stromkreis in gleicher Weise (Abbildungen 4.9(c) und 4.9(d)).

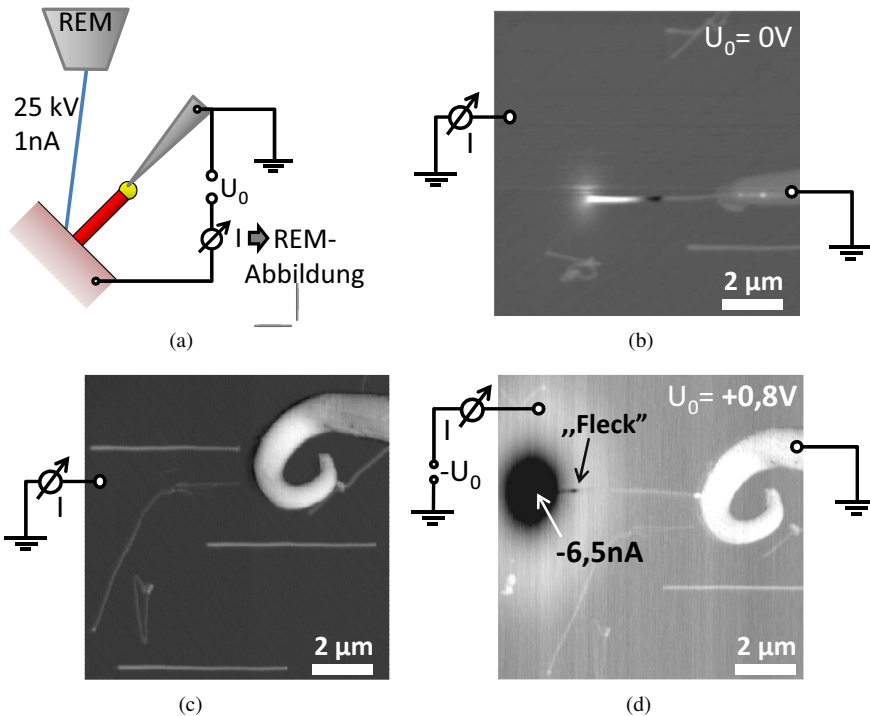


Abbildung 4.9: (a) Funktionsweise der REM-Abbildung mittels elektronenstrahlinduziertem Stromfluss (EBIC). An der Probe wird eine Spannung angelegt. Der Probenstrom  $I$  wird mit dem REM in Abhängigkeit der Rasterbewegung des hochenergetischen Elektronenstrahls als Bild aufgezeichnet. (b) EBIC Abbildung eines  $p$ -GaAs-Nanodrahts auf  $p$ -GaAs-Substrat. Der nur schwach dotierte Nanodraht-Sockel zeigt starke Reaktionen auf den Elektronenstrahl. Der schwarze Fleck liegt auf Höhe einer starken Änderung des spezifischen Nanodraht-Widerstands (vergleiche Abschnitt 4.5.3). (c) REM Abbildung mit Probenstrom. Die verbogene Spitze rechts steht nicht in Kontakt mit dem Nanodraht. (d) EBIC Abbildung mit kontaktiertem Nanodraht. Eine Vorspannung von  $U_0 = 0,8\text{ V}$  in Durchlassrichtung des  $pn$ -Übergangs zwischen  $n$ -dotiertem Substrat und  $p$ -dotiertem Nanodraht ist angelegt. Trifft der Elektronenstrahl des REM diesen Übergangsbereich, so werden im Substrat Ladungsträgerpaare generiert und ein Strom entgegen der Vorspannung erzeugt (schwarzer Bereich im Bild). Der Übergang funktioniert als Stromquelle. Wie in (b) zeigt sich ein schwarzer Fleck am Nanodraht.

In den EBIC-Aufnahmen zeigen sich zwei Effekte. Existiert ein  $pn$ -Übergang von  $p$ -dotierten GaAs-Nanodrähten zu einem  $n$ -dotierten Substrat, so reagierte eine ausge-

dehnte Zone im Substrat nahe des Drahtes stark auf den Elektronenstrahl des REM. In Abbildung 4.9(d) ist diese Zone als schwarzes Oval um den Nanodraht-Sockel zu sehen. Dort werden freie Ladungsträger generiert und fließen, ähnlich wie bei einer Photodiode, entgegen der Durchlassrichtung ab. Der  $pn$ -Übergang wirkt wie eine Stromquelle.

Es zeigt sich zudem ein Signal entlang des Nanodrahts. Bei homo-epitaktisch gewachsenen  $p$ -GaAs-Nanodrähten auf  $p$ -GaAs-Substrat ist dieses Signal besonders gut sichtbar (Abbildung 4.9(b)), da es nicht von dem stärkeren Signal eines  $pn$ -Übergangs überlagert wird. Dieser dunkle Fleck korreliert mit dem Übergang zwischen zwei verschieden stark leitfähigen Bereichen im Nanodraht, welcher sich in Abschnitt 4.5 zeigt. Er markiert somit einen starken Gradienten in der axialen Dotierverteilung der Nanodrähte.

### 4.4 Verbiegungsabhängige Widerstandsmessung

GaAs-Nanodrähte weisen bekanntermaßen eine hohe Elastizität auf. So wurde bereits die elastische Spannungsgrenze auf 10 bis 11% beziffert. Nanodrähte wurden dazu mit einem Rasterkraftmikroskop unter REM-Beobachtung verbogen und die Verformung durch finite-Elemente-Simulationen berechnet [ADS<sup>+</sup>12, WWJ<sup>+</sup>11]. Auch in den Experimenten mit der REM-RTM-Kombinationsapparatur fiel schnell die hohe elastische Deformierbarkeit der freistehenden Nanodrähte auf. Mit den RTM-Spitzen konnten Drähte stark verbogen werden, ohne inelastische Deformationen hervorzurufen. Erst bei zu starker Krümmung, oder Quetschung zwischen mehreren Spitzen, zerbrachen die Drähte oder lösten sich vom Substrat. Bisher war jedoch nicht bekannt, ob die mechanische Deformation Einfluss auf die Leitfähigkeit der Nanodrähte hat und somit bei elektrischen Messungen an den Nanodrähten berücksichtigt werden muss.

Im Folgenden ist beschrieben, wie der Einfluss des Verbiegens auf den Widerstand eines mit Zink  $p$ -dotierten GaAs-Nanodraht mittels Multispitzen-RTM untersucht wurde. Durch Vierpunktmessungen wurde der Widerstand eines langen Drahtsegments gemessen, zunächst ohne den Draht zu biegen, und anschließend in stark verbogener Konfiguration.

Die Eigenschaften der untersuchten Probe sind ausführlicher in Abschnitt 4.5.1 beschrieben. Die Nanodrähte weisen einen niedrig dotierten Sockel mit etwa  $20\text{ M}\Omega/\mu\text{m}$  Widerstand und einen höher dotierten langen Bereich mit etwa  $13\text{ k}\Omega/\mu\text{m}$  auf. In diesem Biege-Experiment wurde der Widerstand des oberen, hoch dotierten Bereichs unter mechanischer Belastung untersucht. Wie in Abbildung 4.10(a) wurde dazu ein Draht mit einer Spitze oben am Goldpartikel kontaktiert. Diese Spitze war von vorherigen Experimenten verbogen, wodurch das Kontaktieren des Drahtes nun einfacher war. Eine weitere Spitze diente zur Potentialmessung am Draht nahe des oberen Endes, während die dritte Spitze im unteren, jedoch noch immer gut leitenden Teil des Nano-

drahts in Kontakt gebracht wurde. In dieser Konfiguration wurde der Widerstand des Nanodrahts nach der Vierpunkt-Methode (Abschnitt 4.2.4) bestimmt. Dieser betrug  $65,5 \pm 0,2 \text{ k}\Omega$ .

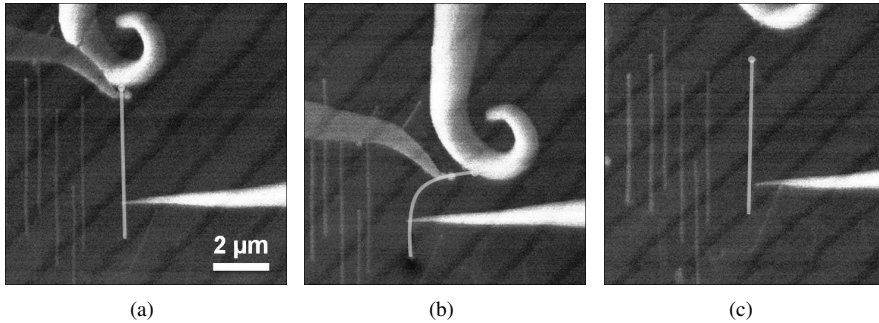


Abbildung 4.10: (a) REM Abbildung eines geraden Nanodrahts während einer Vierpunkt-messung des Widerstands im hochdotierten Bereich. Der Draht ist weiß verdeutlicht. (b) Mit der obersten Spitze wurde der Draht elastisch gebogen. Die weiteren Spitzen wurden erneut in Kontakt gebracht und der Widerstand des Drahtsegments zwischen den Spitzen bestimmt. (c) Nach Entfernen der Spitzen stand der zuvor elastisch verbogene Draht wieder gerade.

Nachfolgend wurden die Potential-Mess-Spitzen vom Nanodraht entfernt, um den Draht mittels der Spitze am Goldpartikel zu verbiegen, ohne den mechanischen Einfluss anderer Spitzen. Die Spitze am Goldpartikel wurde mittels HV-Offset in der x-y-Ebene verfahren, wie in Abbildung 4.10(b) sichtbar ist. Die z-Höhe der Spitze wurde dabei nicht verändert. Die Biegung des Drahtes in x- und y-Richtung ist in der REM-Abbildung erkennbar, eine eventuelle Verbiegung in z-Richtung hingegen nicht. Wie in der Abbildung ersichtlich, wurden die anderen Spitzen wieder in Kontakt mit dem Nanodraht gebracht, und der Widerstand des stark verbogenen Nanodrahts mittels Vierpunkt-Messungen bestimmt. Hierbei zeigte es sich als problematisch, die genauen Kontaktpositionen der vorherigen Messungen am geraden Nanodraht einzuhalten. Bei wiederholtem Kontaktieren ergaben sich so, je nach genauer Position der Kontaktpunkte, Messergebnisse zwischen 50 und 75 k $\Omega$ . Diese Werte streuen um das Ergebnis von 66 k $\Omega$  der Messung am geraden Draht und zeigen keine klare Tendenz zu einer Änderung des Widerstands durch die Verbiegung. Es lässt sich eine Obergrenze von < 20% für die Widerstandsänderung aufgrund der elastischen Verbiegung angeben.

## 4.5 Widerstandsprofile freistehender Nanodrähte

Die hauptsächliche Motivation dazu, freistehende Nanodrähte mit einem Multispitzen-RTM zu untersuchen, liegt in der Möglichkeit zu sehr flexibler Kontaktierung der Drähte. Dies ermöglicht Vierpunktmessungen, wie in Abschnitt 4.2.4, entlang eines kompletten Nanodrahts, orts aufgelöst vom Sockel bis hin zum Goldkontakt. Ein axiales Widerstandsprofil kann mit hoher Genauigkeit aufgenommen werden.

Es wurden bereits andere Methoden zur Vermessung von Widerstandsprofilen von GaAs-Nanodrähten verwendet. Vom Substrat getrennte Drähte wurden mittels Lithografie kontaktiert und so der Widerstand verschiedener Sektionen zwischen den fest aufgetragenen Kontakten bestimmt [GRB<sup>+</sup>09]. Dies erlaubt jedoch nicht an freistehenden Drähten zu messen, und nicht mit der hohen Ortsauflösung, die eine Kombinationsapparatur aus REM und Multispitzen-RTM bieten kann. Abbildung 4.11 zeigt ein durch lithografisches Kontaktieren gewonnenes Widerstandsprofil im qualitativen Vergleich mit einem in dieser Arbeit gemessenen Profil.

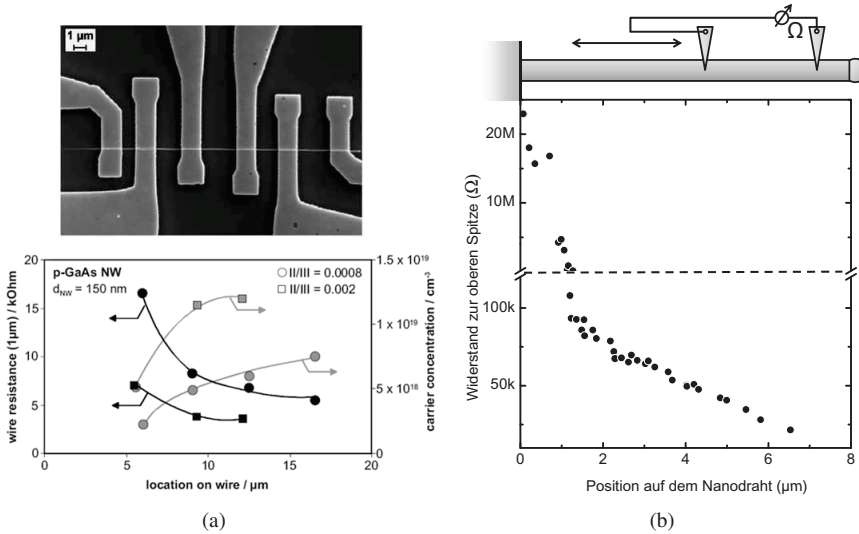


Abbildung 4.11: Vergleich von Widerstandsprofilen von GaAs-Nanodrähten. (a) Ein Widerstandsprofil (unten), ermittelt durch lithografisch aufgebraute Kontakte, wie im REM-Bild (oben) beispielhaft gezeigt. Aus [GRB<sup>+</sup>09]. (b) Ein hochauflösendes Widerstandsprofil eines freistehenden GaAs-Nanodrahts, gemessen im Rahmen dieser Arbeit. Dieses Profil wird in Abschnitt 4.5.1 näher behandelt.

Im Folgenden wird beschrieben, wie mit dem Multispitzen-RTM solche Widerstands-

profile aufgenommen wurden. Wie in Abschnitt 4.2.4 ausgeführt, kontaktierte eine Spitze den Nanodraht am Goldpartikel, und zwei weitere haben den Potentialabfall abhängig vom Stromfluss durch den Draht gemessen. Dabei wurde nun eine der beiden Mess-Spitzen nahe des Goldpartikels stationär in Kontakt mit dem Nanodraht gehalten, während die zweite weiter unten, meist zunächst im Bereich des Nanodraht-Sockels in Kontakt gebracht wurde (siehe Abbildung 4.12(a)). Der Abstand vom Substrat konnte dabei so gering gewählt werden, dass der Durchmesser der Tunnelspitze der limitierende Einfluss ist. Nachdem für eine Spitzenposition einige Vierpunktmessungen gespeichert wurden, wurde eine REM-Aufnahme des kontaktierten Drahts aufgenommen, um aus ihr die genauen Spitzenpositionen für die zuvor gespeicherten elektrischen Messungen ablesen zu können. Daraufhin wurde die untere Mess-Spitze mittels HV-Offset aus dem Kontakt mit dem Draht geholt und an einem etwas oberhalb liegenden Ort für die nächsten Vierpunktmessungen und REM-Aufnahmen in Kontakt gebracht. So wurden Vierpunktmessungen und REM-Aufnahmen an bis zu 40 Punkten entlang eines einzelnen Nanodrahts aufgenommen. Abbildung 4.12 zeigt exemplarisch drei dieser REM-Aufnahmen während der Aufzeichnung eines Widerstandsprofils.

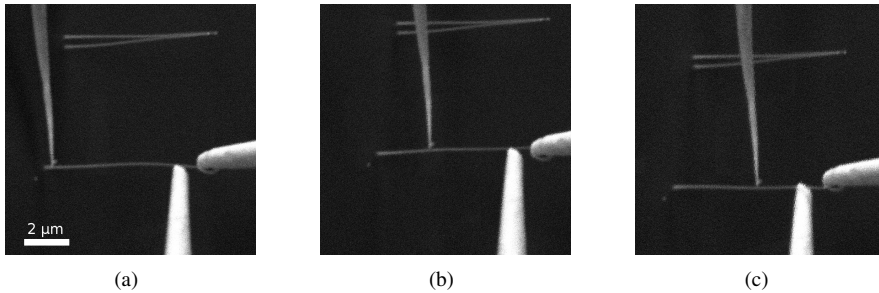


Abbildung 4.12: (a) bis (c) REM Abbildung eines Nanodrahts während der Aufnahme eines Widerstandsprofils durch Vierpunktmessungen entlang des Drahts. Zwei Spitzen bleiben stationär in Kontakt, während die dritte zwischen den einzelnen Vierpunktmessungen entlang des Nanodrahts bewegt wird. Das erhaltene Widerstandsprofil ist in Abbildung 4.19(a) dargestellt.

Aus derartigen REM-Aufnahmen wurden die Position der bewegten Spitze entlang des Nanodrahts abgemessen, für die Verkipfung der Probe korrigiert und mit den Vierpunktwiderständen korreliert. Dabei ist Position 0 die Substratoberfläche, von wo aus die Mess-Spitze schrittweise in Richtung Goldkugel entlang des Nanodrahts bewegt wurde. Wie in Abbildung 4.11(b) ersichtlich, ergab sich demnach ein immer geringerer Widerstand, je näher die Spitze der Referenz-Spitze im oberen Bereich des Nanodrahts war. Immer zeigten die Widerstandsprofile zwei lineare Bereiche. Der Nanodraht-Sockel, welcher bei 450°C gewachsen wurde, hatte einen bis zu drei Größenordnungen höheren Widerstand als der obere, bei 400°C gewachsene Bereich. Dazwischen gab es eine Übergangszone. Durch Vergleich von mehreren Proben wurde der Einfluss des



#### 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

Substrats auf das Dotierprofil von Nanodrähten analysiert, um herauszufinden, ob diese Aufteilung des Widerstandsprofils substratbedingt ist. Dabei könnte das Substratmaterial zu Wachstumsbeginn in den Draht eingebaut werden und gegebenenfalls einen ausgedehnten Heteroübergang erzeugen. Ebenso könnte die Dotierung des Substrats im Fall eines  $pn$ -Übergangs zum Draht eine ausgedehnte Raumladungszone im Draht verursachen.

Es wurden deswegen im folgenden die Widerstandsprofile von  $p$ -GaAs-Nanodrähten auf  $n$ -GaP, auf  $n$ -GaAs und auf  $p$ -GaAs untersucht und verglichen. Dabei zeigte sich eine starke Auswirkung des Übergangs von Substrat zu Nanodraht-Sockel auf Zweipunktmessungen. Vierpunktmessungen, bei denen Einflüsse dieses Übergangs, wie auch der Kontaktwiderstände, umgangen werden, zeigten keine Veränderungen, welche auf das Substrat zurückzuführen wären. Dennoch zeigten sich enorme Schwankungen der Leitfähigkeit von Nanodrähten der einzelnen, identisch verlaufenen Präparationen.

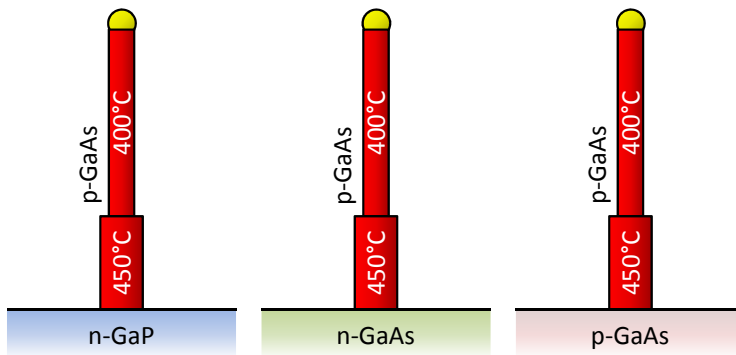


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der in den folgenden Abschnitten behandelten Proben. Die  $p$ -dotierten GaAs-Nanodrähte wurden in gleicher Weise mit zwei Temperaturschritten auf  $n$ -GaP, auf  $n$ -GaAs und auf  $p$ -GaAs-Substraten, jeweils mit einer (111)-B Oberfläche, gewachsen.

### 4.5.1 $p$ -GaAs-Nanodrähte auf $n$ -GaP(111)-B-Substrat

Zunächst wurde  $n$ -GaP als Substrat gewählt, aufgrund der guten Verfügbarkeit und der bisher guten Wachstumsresultate von Matthias Steidl auf diesem Substrat. Die Kombination mit  $p$ -GaAs-Nanodrähten hat jedoch einen starken Effekt auf den elektrischen Kontakt des Drahts zum Substrat. Auf  $n$ -GaP(111)-B gewachsene  $p$ -GaAs-Nanodrähte weisen in Zweipunktmessungen eine starke Diodencharakteristik auf (Abbildung 4.14(a)). In Sperr-Richtung fließen selbst bei 10 V unter 100 pA. Dies liegt im Übergang zwischen Nanodraht und Substrat begründet, welcher sich bereits bei EBIC-Aufnahmen deutlich zeigte (Abschnitt 4.3). Zudem erwies sich der Kontakt zum Nanodraht über den Goldpartikel als ohmsch (vergleiche Abschnitt 4.2.3). Auch die Vierpunktmessungen zeigten über große Teile des Nanodrahts einen linearen Verlauf der  $\Delta U/I$ -Kurven, aus denen sich der Vierpunkt-Widerstand durch lineare Regression einfach extrahieren ließ, wie in Abbildung 4.14(b) zu sehen. Für Kontaktpositionen im

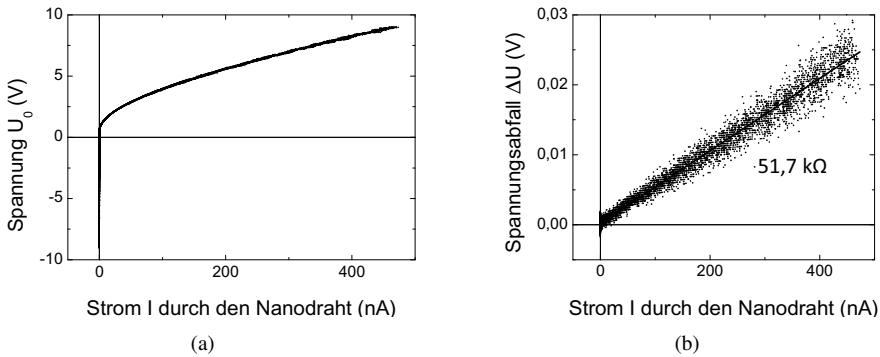


Abbildung 4.14: (a) typische Zweipunkt-Messung an einem  $p$ -GaAs-Nanodraht auf  $n$ -GaP-Substrat. Eine starke Diodencharakteristik mit  $\ll 1$  nA Strom in Sperrrichtung zeigt sich. (b) linearer Spannungsabfall bei einer Vierpunktmessung. Beide Potentialmessspitzen kontaktierten den bei 400°C gewachsenen Bereich.

Bereich des Nanodraht-Sockels waren die Kurven gekrümmt, so dass nur ein linearer Bereich von 0 bis zu einigen mV in die Regression einging. Auch bei den Profilen in den folgenden Abschnitten wurde zur Widerstandsbestimmung bei nichtlinearen  $\Delta U/I$ -Kurven der Bereich der Geradenanpassung auf den linearen Bereich um 0 V und 0 A begrenzt. Hohe Spannungen und Stromdichten können zu nichtlinearem Verhalten führen. Um jedoch die Profile mit dem mathematischen Modell in Abschnitt 1.4 analysieren zu können, sollte dieses Verhalten nicht in den Messungen erfasst werden.

An zwei Drähten wurden detaillierte Widerstandsprofile aufgezeichnet, welche in Abbildung 4.15 dargestellt sind. Über den Großteil ihrer Länge weisen sie einen konstanten spezifischen Widerstand von 12 bzw. 15 k $\Omega/\mu\text{m}$  auf (blaue Geradenanpassungen). Dies

#### 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

stimmt gut überein mit Ergebnissen, die an lithografisch kontaktierten Nanodrähten mit gleicher Zusammensetzung und gleichen Abmessungen erzielt wurden [GRB<sup>+</sup>09]. Die hohe Ortsauflösung, welche das Multispitzen-RTM bietet, ließ einen starken Anstieg des Widerstands im Bereich des Sockels des Nanodrahts erkennen. 9 bis  $20 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}$  (rote Geradenanpassungen), drei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit, zeigt sich im bei  $450^\circ\text{C}$  gewachsenen Sockel.

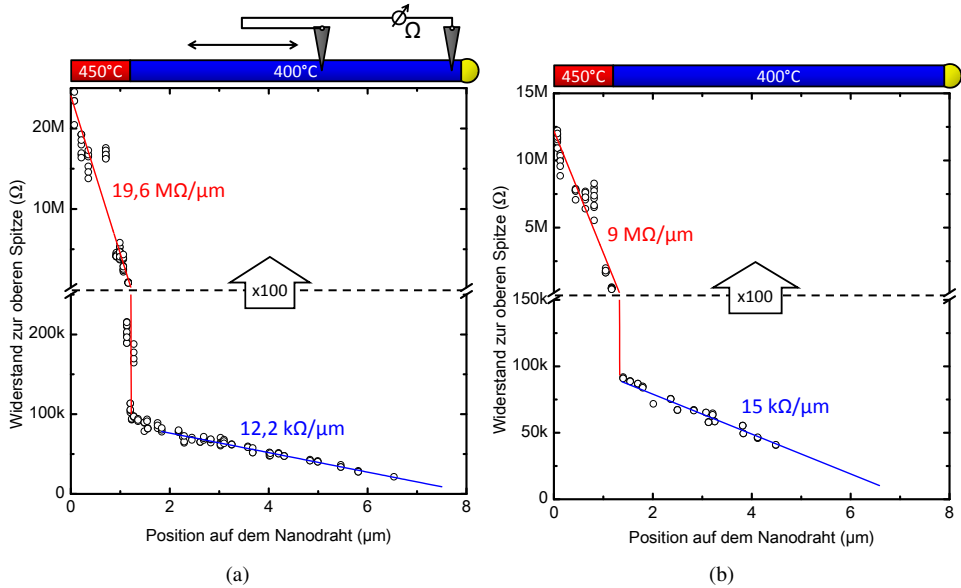


Abbildung 4.15: Widerstandsprofile zweier Nanodrähte auf *n*-GaP. Der Widerstand ist von dem Spitzenkontakt nahe des Goldpartikels aus gemessen, wie in (a) oben skizziert. Beide Profile weisen einen Bereich mit einigen  $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$  im bei  $450^\circ\text{C}$  gewachsenen Sockel (rote Geraden), sowie einen Bereich mit nur knapp über  $10 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$  im bei  $400^\circ\text{C}$  gewachsenen Bereich (blaue Geraden). Die Widerstandsskala ist zur Darstellung beider Bereiche gebrochen und komprimiert.

Für Nanoelektronik, welche auf freistehenden Nanodrähten basieren soll und einen Kontakt zum Nanodraht über das Substrat erhalten soll, ist ein erhöhter Widerstand des Nanodraht-Sockels störend. Deshalb wurde im Folgenden untersucht, ob dieser hohe Widerstand durch das Substrat induziert sein könnte. Dazu wurde das Substrat gewechselt, und anstelle von Heteroepitaxie (GaAs-Nanodrähte auf GaP-Substrat) eine gleiche Zusammensetzung von Nanodraht und Substrat (GaAs-Nanodrähte auf GaAs-Substrat) verwendet.

### 4.5.2 $p$ -GaAs-Nanodrähte auf $n$ -GaAs(111)-B-Substrat

Aus hochauflösenden REM-Aufnahmen geht hervor, dass auf dieser Probe eine große Streuung an möglichen Nanodraht-Längen vorlag. Des Weiteren war zu sehen, dass der Sockel der Drähte kürzer war als bei der zuvor (Abschnitt 4.5.1) beschriebenen Probe. Dies macht sich auch in dem Widerstandsprofil bemerkbar, welches für einen typisch erscheinenden Nanodraht aufgenommen wurde. Abbildung 4.16(a) zeigt ein solches Profil. Der Bereich des Sockels, welcher einen erhöhten Widerstand aufweist, ist deutlich kürzer als bei den im vorigen Abschnitt analysierten Drähten. Im Niedertemperatur-

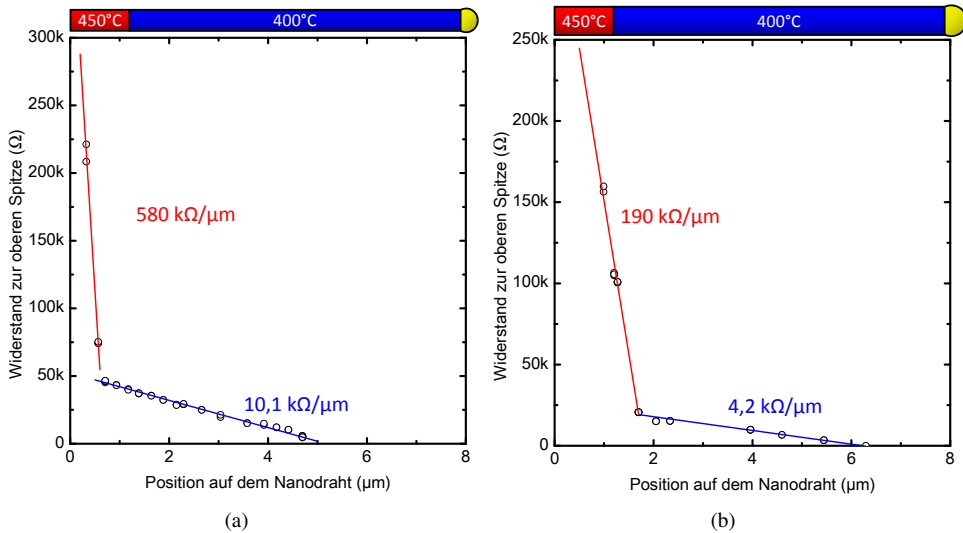


Abbildung 4.16: Widerstandsprofile zweier Nanodrähte auf  $n$ -GaAs. (a) ein Profil eines typisch erscheinenden Drahts, (b) das eines scheinbar dickeren Drahts.

bereich hat der Draht einen spezifischen Widerstand von  $10,1 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ , in guter Übereinstimmung mit Drähten der vorigen Probe. Der Sockelwiderstand ist aufgrund weniger Messpunkte schwieriger zu bestimmen, liegt aber wieder deutlich über dem des restlichen Nanodrahts. Im Fall des Nanodrahts in Abbildung 4.16(a) etwa  $600 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ . Insgesamt erlaubten die Drähte einen Stromfluss von mehreren  $\mu\text{A}$ , aufgrund des nur kurzen hochohmigen Sockels. Der Übergang vom  $p$ -GaAs-Nanodraht zum  $n$ -GaAs-Substrat bildet auch hier einen  $pn$ -Übergang, welcher im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen System mit GaP-Substrat signifikanten Stromfluss in Sperrrichtung erlaubt, wie in Abbildung 4.17(a) ersichtlich. Die Vierpunktmessungen waren über den Großteil des Drahtes hinweg linear, wie in Abbildung 4.17(b) beispielhaft gezeigt. Bei Vierpunktmessungen am Sockel wurde der Bereich zur Geradenanpassung wieder auf einen linearen Bereich um  $0 \text{ V}$  herum eingeschränkt.

#### 4 Multispitzen-Messungen an freistehenden GaAs-Nanodrähten

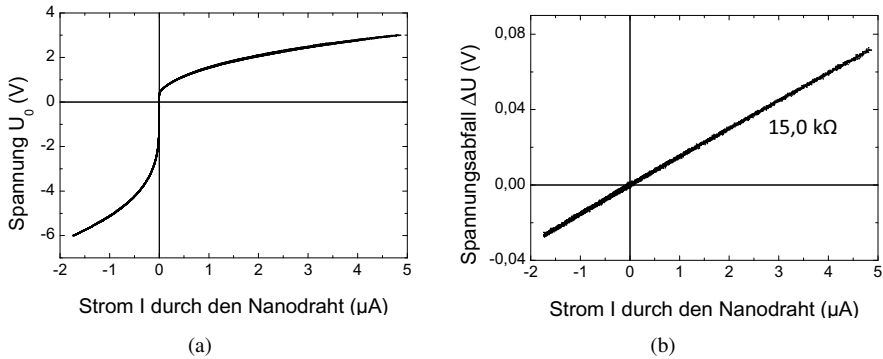


Abbildung 4.17: (a) Typische Zweipunkt-Messung an einem *p*-GaAs-Nanodraht auf *n*-GaAs-Substrat. Eine Diodencharakteristik mit einem Durchbruch in Sperrrichtung sowie ein Stromfluss von mehreren  $\mu A$  in beide Richtungen zeigen sich. (b) eine Vierpunktmessungen im  $400^\circ C$ -Bereich des Drahtes.

Auf dieser Probe wurde auch ein Draht vermessen, welcher einen deutlich geringeren Widerstand zeigt (Abbildung 4.16(b)). Der spezifische Widerstand von  $4,2 \text{ k}\Omega/\mu m$  sowie das Erscheinen des Drahtes im REM lassen vermuten, dass dieser Draht dicker ist als ein normaler, aus einem einzelnen Goldkolloid gewachsener Nanodraht. Vermutlich sind bei der Heizphase vor Wachstumsbeginn zwei oder mehr Goldkugeln zu einer verschmolzen.

Insgesamt ist der Trend zu einem nur schwach leitenden Sockel noch immer vorhanden und somit nicht als Substrat-Effekt durch den Einbau des fremden Substratmaterials Phosphor während der Anfangsphase des Nanodraht-Wachstums zu erklären.

#### 4.5.3 *p*-GaAs-Nanodrähte auf *p*-GaAs(111)-B-Substrat

Es wurden zuletzt homo-epitaktisch gewachsene *p*-GaAs-Nanodrähte auf ebenfalls *p*-dotiertem GaAs(111)-B-Substrat untersucht. Dies sollte Effekte durch einen Wechsel der Majoritätsladungsträger am Fuß der Nanodrähte verhindern. Der Übergang zum Substrat wies eine symmetrische, fast lineare Zweipunkt- $I/V$ -Charakteristik auf. Abbildung 4.18(a) zeigt eine typische Zweipunkt-Strom-Spannungskennlinie an einem solchen Nanodraht. Vorherige Präparationen zeigten in solchen Messungen aufgrund des *pn*-Übergangs zum Substrat Diodencharakteristik.

Es zeigte sich weiter, dass die Drähte dieser Präparation einen hohen Gesamtwiderstand von 250 bis  $300 \text{ M}\Omega$  aufwiesen. Maximal waren Ströme von  $100 \text{ nA}$  bei  $10 \text{ V}$  Spannungsdifferenz möglich. Der gesamte Zweipunkt-Widerstand im Vergleich zum Wider-

#### 4.5 Widerstandsprofile freistehender Nanodrähte

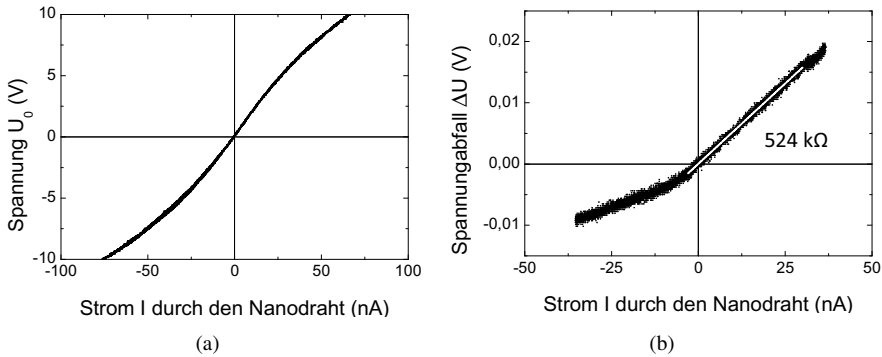


Abbildung 4.18: (a) typische Zweipunkt-Messung an einem  $p$ -GaAs-Nanodraht auf  $p$ -GaAs-Substrat. Die  $I/V$ -Kurve ist sehr symmetrisch und größtenteils linear. (b) Spannungsabfall bei einer Vierpunktmessung nahe des Sockels.

standsprofil der Nanodrähte zeigt (Abbildung 4.19(b)), dass der Kontakt des Nanodrahts zum Substrat keine zusätzliche Barriere für den Stromfluss darstellt.

Die Vierpunktmessungen zeigten im oberen Bereich der Nanodrähte lineare  $\Delta U/I$ -Kurven, und im Sockelbereich solche, die, wie die Zweipunkt-Messungen sehr symmetrisch, jedoch nicht vollständig linear waren. Im Übergangsbereich entlang der Nanodrähte waren die  $\Delta U/I$ -Kurven nichtlinear und asymmetrisch, wie in Abbildung 4.18(b) beispielhaft mit Geradenanpassung zur Widerstandsbestimmung zu sehen.

Die Widerstandsprofile zweier Drähte dieser Präparation sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Es zeigt sich ein etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  langer Sockelbereich mit linear abfallendem Widerstand mit  $\sim 60\text{ M}\Omega/\mu\text{m}$ , gefolgt von einem Bereich höheren spezifischen Widerstands, bevor der Widerstand des Nanodraht sich bei 35 bis  $38\text{ k}\Omega/\mu\text{m}$  stabilisiert. Im Nachhinein hat sich herausgestellt, dass beim Wachstum dieser Probe die Temperaturregelung der MOVPE-Anlage fehlerhaft war und die reale Temperatur 11 bis  $20^\circ\text{C}$  über der eingestellten Temperatur gelegen haben muss. Dies erklärt die im Vergleich zu den anderen Proben höheren Widerstand in den linearen Bereichen (siehe nächster Abschnitt). Der Übergang zwischen den Bereichen, mit weiter erhöhtem spezifischen Widerstand, ist hingegen schwieriger zu erklären. Es ist eventuell ein Effekt der Oberflächenverarmung im Nanodraht, welche bei abnehmendem Drahtdurchmesser den Leitungskanal abgeschnürt hat. Dies wird plausibel, wenn man die Dicken  $d_{\text{RLZ}}$  in Tabelle 4.1 betrachtet. Andererseits kann auch die Wirkung der Aufsättigung vor Wachstumsbeginn (Abschnitt 4.1) nach einigem Wachstum absinken, wenn das Zn im vorgesättigten Au Partikel schneller verbraucht als nachgeliefert wird.

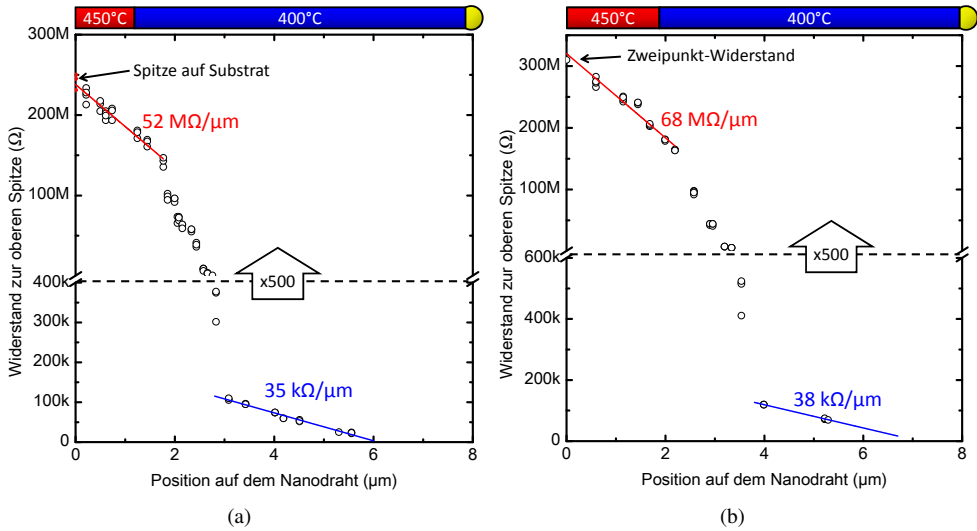


Abbildung 4.19: Widerstandsprofile zweier Nanodrähte auf  $p$ -GaAs. Es zeigen sich zwei lineare Bereiche mit höheren spezifischen Widerständen als bei den vorherigen Proben. Zudem zeigt sich ein unerwarteter Bereich noch höheren spezifischen Widerstands zwischen den beiden Bereichen. Der Übergangswiderstand zum Substrat ist gering im Vergleich mit dem Nanodraht-Widerstand.

#### 4.5.4 Dotierung der Nanodrähte

Zu den im vorigen Abschnitt gemessenen spezifischen Widerständen  $\rho_{1D}$  lässt sich die Dotierung  $N_A$  mittels den in Abschnitt 1.4 hergeleiteten Zusammenhängen bestimmen. Nach Gleichung 1.26 ergibt sich

$$\rho_{1D} = \frac{1}{N_A \cdot e \cdot \mu(N_A)} \cdot \frac{1}{\pi \cdot (r_{\text{Nanodraht}} - d_{\text{RLZ}}(N_A))^2} \quad (4.2)$$

Dabei wird der Radius  $r_{\text{Nanodraht}}$  der Nanodrähte als 50 nm im 400°C-Bereich angenommen und eine Verjüngung des Durchmessers der Nanodrähte von etwa 110 auf 90 nm, wie in hochauflösenden REM-Abbildungen für alle Proben gefunden, vernachlässigt. Im Sockel, dem 450°C-Bereich, wird  $r_{\text{Nanodraht}} = 65$  nm angenommen. In Tabelle 4.1 sind die gemessenen spezifischen Widerstände  $\rho_{1D}$  und die dazu berechneten Dotierstoffkonzentrationen  $N_A$  und Verarmungszonen  $d_{\text{RLZ}}$  zusammengefasst.

Die Dotierungen variieren zwischen  $2 \cdot 10^{17}$  und  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Man kann sehen, dass wegen der sich ausdehnenden Raumladungszone  $d_{\text{RLZ}}$  eine Änderung der Dotierstoff-

#### 4.5 Widerstandsprofile freistehender Nanodrähte

Substrat	$\rho_{1D, 400^\circ\text{C}}$ ( $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$ )	$N_A, 400^\circ\text{C}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$d_{RLZ, 400^\circ\text{C}}$ (nm)	$\rho_{1D, 450^\circ\text{C}}$ ( $\text{M}\Omega/\mu\text{m}$ )	$N_A, 450^\circ\text{C}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$d_{RLZ, 450^\circ\text{C}}$ (nm)
	gemessen	berechnet für $r_{\text{NW}} = 50 \text{ nm}$		gemessen	berechnet für $r_{\text{NW}} = 65 \text{ nm}$	
<i>n</i> -GaP	12-15	$6,8\text{-}8,7 \cdot 10^{18}$	9-10	9-20	$1,95\text{-}2,07 \cdot 10^{17}$	59-61
<i>n</i> -GaAs	$\sim 10$	$\sim 1,1 \cdot 10^{19}$	$\sim 8,2$	$\sim 0,6$	$\sim 3,4 \cdot 10^{17}$	$\sim 46$
<i>p</i> -GaAs	35-38	$2,7\text{-}2,9 \cdot 10^{18}$	$\sim 16$	52-68	$1,84\text{-}1,86 \cdot 10^{17}$	62,4-62,7

Tabelle 4.1: Spezifische Widerstände  $\rho_{1D}$ , daraus berechnete Dotierungen  $N_A$  und Breiten der Verarmungszonen  $d_{RLZ}$  der vermessenen Nanodrähte, jeweils für beide Temperaturbereiche des Nanodraht-Wachstums. Die um drei Größenordnungen verschiedenen Leitfähigkeiten lassen sich durch um nur eine Größenordnung variierende Dotierstoffkonzentrationen sowie die daraus resultierenden Verarmungszonen im Draht erklären.

konzentration  $N_A$  um den Faktor 10 bereits die gemessenen Unterschiede von bis zu drei Größenordnungen zwischen dem Leitfähigkeiten zur Folge haben können. Für niedrige Dotierungen ist die Anwendung dieser einfache Berechnungsmethode jedoch fragwürdig, da die Raumladungszone in diesem Modell bei Dotierungen unterhalb von  $N_A \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  den Leitungskanal durch den Nanodraht fast gänzlich zuschnürt und das Modell deswegen extrem auf kleinste Änderungen bei Dotierung und Draht-Durchmesser reagiert.

Die verschiedenen Temperaturbereiche, aber auch Temperaturschwankungen bei verschiedenen Präparationen, sind als Grund für die verschiedenen Dotierungen anzusehen. Eine niedrigere Einbaurrate des Dotierstoffs Zink im VLS-Wachstum bei  $450^\circ\text{C}$  kann man durch eine höhere Pyrolyse des TMGa Vorläufergases bei dieser Temperatur erklären. Während DEZn bereits bei  $400^\circ\text{C}$  komplett pyrolysiert [TSTG09], löst sich bei dieser Temperatur erst etwa 5% des TMGa auf. Bei  $450^\circ\text{C}$  sind es etwa 30% [Pri01], sechs mal so viel, was das effektive II/III-Verhältnis stark senkt und zu einem schwächeren Einbau des Dotierstoffs in den Drahtsockel führt [KSP<sup>+</sup>13]. Die aufgrund der fehlerhaften Temperaturregelung während des Wachstums der Nanodrähte auf *p*-GaAs höheren Wachstumstemperaturen erklären demnach auch den in beiden Bereichen erhöhten Widerstand dieser Probe im Vergleich mit den anderen.



## 4.6 Zusammenfassung und Ausblick:

### GaAs-Nanodrähte

Die Vielseitigkeit der REM-Multispitzen-RTM-Kombinationsapparatur ermöglichte spannende Messungen an dem schwierig zugänglichen System senkrecht stehender GaAs-Nanodrähte. Durch flexible Positionierung von Tunnelspitzen in allen drei Raumdimensionen konnten unter anderem elektrische Vierpunktmessungen entlang dieser Nanodrähte vorgenommen werden.

Es wurde der Einfluss von elastischer Verbiegung der Nanodrähte analysiert, welcher sich als nicht signifikant zeigte. Genauere Messungen, eventuell auch unter Verwendung von Kraftmessungen mittels eines noch zu entwickelnden Multispitzen-Rasterkraftmikroskops könnten sich als interessant erweisen.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde der Einfluss eines hochenergetischen Elektronenstrahls auf den Ladungstransport durch die GaAs-Nanodrähte mittels EBIC ortsaufgelöst sichtbar gemacht. Die Korrelation des EBIC-Signals mit Gradienten in der axialen Dotierverteilung sowie der Breite der Oberflächenverarmungszone der Nanodrähte verspricht weiteren Aufschluss über die elektrischen Eigenschaften von Nanodrähten. So könnten beispielsweise die Ausmaße der Raumladungszonen von Drähten mit axialen  $pn$ -Übergängen vermessen werden.

Widerstandsprofile entlang freistehender Nanodrähte wurden mit hoher Präzision aufgenommen und daraus näherungsweise die Dotierung in verschiedenen Bereichen entlang der Drähte bestimmt. Dadurch wurde gezeigt, dass die Wachstumstemperatur bei der Präparation der Nanodrähte einen entscheidenden Einfluss auf deren Dotierung hat. Zur Verbesserung der Nukleation der Nanodrähte im VLS-Wachstum wurde zunächst bei 450°C gewachsen, was zu einem um drei Größenordnungen größeren Widerstand gegenüber dem bei niedrigerer Temperatur (400°C) gewachsenen Hauptteil der Drähte zur Folge hat. Dieser Effekt tritt unabhängig vom verwendeten Substrat bei  $p$ -GaAs-Nandrähten auf  $p$ -GaAs,  $n$ -GaAs und  $n$ -GaP auf. Er ist auf einen reduzierten Einbau des Dotierstoffes bei höheren Wachstumstemperaturen und der sich damit im Draht ausbreitenden Oberflächenverarmungszone begründet. Für den künftigen Einsatz derartiger freistehender Nanodrähte in opto-elektronischen Bauteilen, welche einen guten elektrischen Kontakt zum Substrat benötigen, muss die Wachstumsprozedur der Nanodrähte für eine bessere Dotierung des Nanodraht-Sockels angepasst werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Multispitzen-Rastertunnelmikroskop hat sich als flexibler Nanoprober bewährt. Durch neue Messelektronik und angepasste Messsoftware, welche über den normalen Betrieb als Tunnelmikroskop hinaus noch die koordinierte Verwendung der vier Tunnelspitzen zu flexiblen, elektrischen Vierpunktmessungen erlauben, können die elektrischen Eigenschaften von Nanostrukturen an Oberflächen direkt und ohne Einfluss der Kontaktwiderstände gemessen werden. Ein Umweg über aufwendige lithografische Kontaktierung oder die Verwendung grober Mikromanipulatoren ist nicht erforderlich.

In der physikalischen Grundlagenforschung findet das Multispitzen-Rastertunnelmikroskop viele Anwendungen. Beispielsweise eignet es sich sehr für die Erforschung von Schicht- und Oberflächenleitfähigkeiten, sowie den elektrischen Eigenschaften von in-situ hergestellten Nanostrukturen oder Oberflächenzuständen im Vakuum.

Bereits in [Zub13] wurden Messungen mit dem auch in dieser Arbeit verwendeten Multispitzen-Rastertunnelmikroskop zur Bestimmung des spezifischen Widerstands von in-situ auf Silizium gewachsenen Yttriumsilizid-Nanodrähten durchgeführt. Die Kombination des Tunnelmikroskops mit einem Rasterelektronenmikroskop machte es möglich, alle Spitzen über dem selben Nanodraht zu positionieren. Doch erst durch die Fähigkeit, die Nanodrähte mit dem Tunnelmikroskop mit allen Spitzen abbilden zu können, erlaubte das Auffinden von exakten Kontaktpunkten.

Das Kontaktieren von nur wenigen Mikrometer großen Graphenflächen mit allen vier Kontaktspitzen sowie die Messung der Leitfähigkeit und der Ladungsträgermobilität wurden in dieser Arbeit demonstriert. Trotz des isolierenden Substrats,  $\text{SiO}_2$  und h-BN, konnten Tunnelspitzen unter Rasterelektronenmikroskop-Beobachtung kontrolliert in Kontakt gebracht werden. Dies war möglich, da sich die Helligkeit des Graphens bei der Abbildung mit dem Rasterelektronenmikroskop als stark abhängig vom angelegten Potential einer in Kontakt gebrachten Spitze herausstellte. Mit vier angenäherten Spitzen konnten die Leitfähigkeit, sowie die Ladungsträgerkonzentration der so kontaktierten Graphenflocke bestimmt werden. Dabei zeigte sich für die eine hohe Leit-

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

fähigkeit versprechende Kombination aus Graphen auf atomar flachem h-BN-Substrat ein mit  $\rho_{2D} = 16,2 \pm 0,3 \text{ k}\Omega/\square$  hoher Flächenwiderstand und eine niedrige Feldeffekt-Mobilität von  $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Einerseits wiesen die Graphenflocken eine große Dichte an Falten und Blasen sowie Kontaminationen auf, andererseits kann sich auch der Rasterelektronenstrahl negativ auf die Qualität der Graphenprobe ausgewirkt haben. Durch Rastertunnelmikroskopie an einer Graphenflocke konnte jedoch zwischen den Falten und Kontaminationen ein Moiré-Muster abgebildet werden, welches eine atomar flache Anordnung des Graphens auf dem h-BN nachweist.

In unserer Arbeitsgruppe wird weiter an physikalischen Fragestellungen mit dem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop geforscht. So wurde die Silizium (111)-7x7 Oberflächenrekonstruktion, welche nur in-situ im Vakuum erzeugt und untersucht werden kann, elektrisch charakterisiert [Bla14]. Andere Schichten, Filme oder Oberflächen können ebenso untersucht werden. Dabei wird durch Weiterentwicklung der Messelektronik und Software des in dieser Arbeit vorgestellten Mikroskops zukünftig Rastertunnelpotentiometrie ermöglicht werden und Ladungstransport an atomaren Stufenkanten und Defekten untersucht werden können.

Nicht nur Grundlagenforschung kann mit Multispitzen-Geräten betrieben werden. Auch die Analyse nanoskaliger elektrischer Bauteile ist ein Anwendungsgebiet, auf dem sie ein großes Potential bieten.

In dieser Arbeit wurden *p*-dotierte GaAs Nanodrähte charakterisiert, welche als Basis für neuartige Photovoltaik-Zellen verwendet werden können. Die hohe Flexibilität des Multispitzen-Rastertunnelmikroskops ermöglichte es hierbei, die Nanodrähte freistehend, noch auf dem Wachstumssubstrat, zu kontaktieren. Es konnten durch Vierpunktmessungen Widerstandsprofile mit hoher Präzision aufgenommen und daraus näherungsweise die Dotierung in verschiedenen Bereichen entlang der Drähte bestimmt werden, sowie auch der technologisch relevante Übergangswiderstand zwischen Draht und Substrat gemessen werden. Dieser stellte sich bei den vermessenen Proben, unabhängig vom Substrat, *p*-GaAs, *n*-GaAs oder *n*-GaP, als ungeeignet hoch heraus. Die Wachstumstemperatur betrug bei der Präparation aller Nanodrähte zunächst  $450^\circ\text{C}$  zur Nukleation, und wurde anschließend auf  $400^\circ\text{C}$  gesenkt, was einen entscheidenden Einfluss auf deren Dotierung hatte.

Auch zukünftig werden Multispitzen-Rastermikroskope zur elektrischen Analyse von Bauteilen dienen. Dazu ist die Weiterentwicklung zum kombinierten Multispitzen-RTM/AFM (atomic force microscope) notwendig, welches zum Auffinden von Strukturen auch die isolierenden Bereiche eines Prozessorchips mittels Rasterkraftmikroskopie abbilden kann. Damit ist es beispielsweise möglich, einzelne Transistoren von Prozessoren mit aktuellen Strukturgrößen von deutlich unter 100 Nanometern zu kontaktieren und so Multispitzen-Mikroskope bei der Entwicklung neuer Elektronik zur Fehleranalyse einzusetzen.

# Literaturverzeichnis

- [ADS<sup>+</sup>12] P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskii, A. V. Stovpyaga, M. Lepsa, and A. N. Titkov. Measurement of young's modulus of GaAs nanowires growing obliquely on a substrate. *Semiconductors*, 46(5):641–646, May 2012.
- [Bes87] K. Besocke. An easily operable scanning tunneling microscope. *Surface Science*, 181(1-2):145 – 153, 1987.
- [BHCN<sup>+</sup>07] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6):063124, 2007.
- [Bla14] Marcus Blab. *Transportmessungen an Si(111) Oberflächen mit einem Multi-Spitzen-Rastertunnelmikroskop*. PhD thesis, RWTH Aachen University, eingereicht 2014.
- [BRGW82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40(2):178–180, 1982.
- [BWFS06] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, L.E. Froberg, and L. Samuelson. Vertical high-mobility wrap-gated InAs nanowire transistor. *IEEE Electron Device Letters*, 27(5):323–325, May 2006.
- [Che08] C. Julien Chen. *An Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, 2nd Edition*. Oxford University Press, USA, 2008.
- [CMR<sup>+</sup>05] Raffaella Calarco, Michel Marso, Thomas Richter, Ali I. Aykanat, Ralph Meijers, André v.d. Hart, Toma Stoica, and Hans Lüth. Size-dependent photoconductivity in MBE-grown GaN-nanowires. *Nano Letters*, 5(5):981–984, May 2005.
- [DWB<sup>+</sup>11] Régis Decker, Yang Wang, Victor W. Brar, William Regan, Hsin-Zon Tsai, Qiong Wu, William Gannett, Alex Zettl, and Michael F. Crommie. Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy. *Nano Letters*, 11(6):2291–2295, Jun 2011.
- [DYM<sup>+</sup>10] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, Shepard K. L., and Hone J. Boron

- nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722–726, October 2010.
- [DYW<sup>+</sup>12] C. Dean, A.F. Young, L. Wang, I. Meric, G.-H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim, and J. Hone. Graphene based heterostructures. *Solid State Communications*, 152(15):1275–1282, Aug 2012.
- [EEV<sup>+</sup>13] S. Engels, A. Epping, C. Volk, S. Korte, B. Voigtländer, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Trellenkamp, and C. Stampfer. Etched graphene quantum dots on hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 103:073113, 2013.
- [Epp12] Alexander Epping. *Graphene Quantum Dots on Hexagonal Boron Nitride*, unveröffentlicht. Master’s thesis, RWTH Aachen University, September 2012.
- [GB07] David Gingery and Philippe Bühlmann. Single-step electrochemical method for producing very sharp Au scanning tunneling microscopy tips. *Review of Scientific Instruments*, 78(11):113703, 2007.
- [GME<sup>+</sup>07] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz. Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7(2):238–242, 2007.
- [GN07] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, March 2007.
- [GRB<sup>+</sup>09] Christoph Gutsche, Ingo Regolin, Kai Blekker, Andrey Lysov, Werner Prost, and Franz J. Tegude. Controllable p-type doping of GaAs nanowires during vapor-liquid-solid growth. *Journal of Applied Physics*, 105(2):024305, 2009.
- [GSM<sup>+</sup>10] V. Geringer, D. Subramaniam, A. K. Michel, B. Szafranek, D. Schall, A. Georgi, T. Mashoff, D. Neumaier, M. Liebmann, and M. Morgenstern. Electrical transport and low-temperature scanning tunneling microscopy of microsoldere graphene. *Applied Physics Letters*, 96(8):082114, 2010.
- [Hil74] C. Hilsum. Simple empirical relationship between mobility and carrier concentration. *Electronics Letters*, 10(13):259, 1974.
- [HMT10] Hidefumi Hiura, Hisao Miyazaki, and Kazuhito Tsukagoshi. Determination of the number of graphene layers: Discrete distribution of the secondary electron intensity stemming from individual graphene layers. *Applied Physics Express*, 3(9):095101, Sep 2010.
- [JGT<sup>+</sup>07] Hannah J. Joyce, Qiang Gao, H. Hoe Tan, Chennupati Jagadish, Yong Kim, Xin Zhang, Yanan Guo, and Jin Zou. Twin-free uniform epitaxial

- GaAs nanowires grown by a two-temperature process. *Nano Letters*, 7(4):921–926, Apr 2007.
- [JZT<sup>+</sup>07] Z. Jiang, Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim. Quantum hall effect in graphene. *Solid State Communications*, 143(1-2):14–19, Jul 2007.
- [KSP<sup>+</sup>13] Stefan Korte, Matthias Steidl, Werner Prost, Vasily Cherepanov, Bert Voigtländer, Weihong Zhao, Peter Kleinschmidt, and Thomas Hannappel. Resistance and dopant profiling along freestanding GaAs nanowires. *Applied Physics Letters*, 103(14):143104, 2013.
- [Mas10] Torge Mashoff. *Design of a low-temperature scanning tunneling microscope system used to examine graphene nanomembranes*. PhD thesis, RWTH Aachen University, 2010.
- [Mei78] L. G. Meiners. Surface potential of anodized p-GaAs MOS capacitors. *Applied Physics Letters*, 33(8):747, 1978.
- [NGM<sup>+</sup>04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [Pri01] Markus Pristovsek. *Fundamental Growth Processes on Different Gallium Arsenide Surfaces in Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2001.
- [SJZ<sup>+</sup>11] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, and Sudipta Seal. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 55:1178–1271, 2011.
- [SMT<sup>+</sup>08] C. Patrik T. Svensson, Thomas Mårtensson, Johanna Trägårdh, Christina Larsson, Michael Rask, Dan Hessman, Lars Samuelson, and Jonas Ohlsson. Monolithic GaAs/InGaP nanowire light emitting diodes on silicon. *Nanotechnology*, 19(30):305201, Jul 2008.
- [Sze81] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons (WIE), 2nd edition, 1981.
- [TSTG09] C. Thiandoume, V. Sallet, R. Triboulet, and O. Gorochov. Decomposition kinetics of tertiarybutanol and diethylzinc used as precursor sources for the growth of ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 311(5):1411–1415, Feb 2009.
- [vdP58] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of disks of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958.

- [WAA<sup>+</sup>13] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Aberg, M. H. Magnusson, G. Siefert, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, and M. T. Borgström. InP nanowire array solar cells achieving 13.8 % efficiency by exceeding the ray optics limit. *Science*, 339(6123):1057–1060, Feb 2013.
- [Wal47] P. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, May 1947.
- [WE64] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5):89, 1964.
- [WWJ<sup>+</sup>11] Yan-Bo Wang, Li-Feng Wang, Hannah J. Joyce, Qiang Gao, Xiao-Zhou Liao, Yiu-Wing Mai, Hoe H. Tan, Jin Zou, Simon P. Ringer, Hua-Jian Gao, and Chennupati Jagadish. Super deformability and young’s modulus of GaAs nanowires. *Advanced Materials*, 23(11):1356–1360, Mar 2011.
- [XSYB<sup>+</sup>11] Jiamin Xue, Javier Sanchez-Yamagishi, Danny Bulmash, Philippe Jacquod, Aparna Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, Pablo Jarillo-Herrero, and Brian J. LeRoy. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, 10(4):282–285, Feb 2011.
- [Xu] Chencheng Xu. *Ein Elektrochemisches Ätzverfahren der Goldspitzen für Rasterpotentiometrie*. Unveröffentlicht. Studienarbeit, RWTH Aachen University, Mai 2011.
- [Zub13] Evgeniy Zubkov. *Aufbau einer Vierspitzen-Rastertunnelmikroskop/Rasterelektronenmikroskop-Kombination und Leitfähigkeitsmessungen an Silizid Nanodrähten*. PhD thesis, RWTH Aachen University, 2013.

# Danksagung

An dieser Stelle sei all denen Menschen herzlich gedankt, die mich in den letzten Jahren begleitet und zum erfolgreichen Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer und Doktorvater **Prof. Dr. Bert Voigtländer**, welcher mich gefördert und auch gefordert hat.

Herzlich danke ich auch **Prof. Dr. Markus Morgenstern**, für die Bereitschaft, ein Zweitgutachten über diese Dissertation anzufertigen.

Des Weiteren danke ich:

**Dr. Vasily Cherepanov, Dipl.-Ing. Franz-Peter Coenen** und **Helmut Stollwerk** für die Hilfe bei jeglichen apparativen Problemen im Labor.

**Dr. Evgeny Zubkov**, welcher mir in den letzten Monaten seiner Promotion zum Aufbau des Multispitzen-RTM ein tiefes technisches Verständnis der Feinheiten der Anlage mitgeben konnte.

Meinen Mit-Doktoranden **Marcus Blab, Hubertus Junker** und **Richard Spiegelberg**, mit denen ich neben einigen wissenschaftlichen Diskussionen auch viel Spaß geteilt habe, sowie **Martin Lanius** und **Martin Scheufens**, welche während meiner Promotion unsere Arbeitsgruppe zunächst als Bacheloranden, dann als Masteranden verstärkt haben. Ebenso **Felix Lüpke** für letzte Korrekturen vor der Veröffentlichung.

Und Dank auch an alle anderen **Doktoranden, Diplomanden, Masteranden und Bacheloranden des PGI-3**, für das tolle Arbeitsklima, die große Hilfsbereitschaft und die interessanten Kaffeepausen.

**Prof. Dr. Christoph Stampfer** und seinen Doktoranden **Stephan Engels** und **Jan Dauber** danke ich für die interessanten Diskussionen und die ebenso interessanten Graphenproben.

Bei **Matthias Steidl** aus der Gruppe von **Prof. Dr. Thomas Hannappel**, sowie **Dr. Werner Probst** bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit beim Herstellen und Analysieren von Nanodraht-Proben.



## *Danksagung*

Dank an die Elektronikwerkstatt ICS-TAE, insbesondere an **Dipl.-Ing. Holger Neuhauß** für Planung, Aufbau und Reparatur verschiedenster elektronischer Komponenten. **Claudia Steufmehl**, **Dr. Elmar Neumann** und **Hans-Peter Bochem** habe ich für diverse Elektronenmikroskop-Aufnahmen zu danken. **Claudia Klamandt** und **Sonja Lexen** danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die Erledigung leidigen Papierkrams im Sekretariat.

**Elena Soldatova** danke ich für die starke Unterstützung und Motivation, sowie der großen Hilfe bei der Formatierung von Grafiken in der Zeit des Verfassens und Veröffentlichens dieser Dissertation.

Des Weiteren danke ich natürlich **meinen Eltern** für die Unterstützung bei meinem kompletten Bildungsweg von klein an.

Band / Volume 78

**Magnetoresistance and transport in carbon nanotube-based devices**

C. Morgan (2013), viii, 131 pp

ISBN: 978-3-89336-926-3

Band / Volume 79

**Development of a relativistic full-potential first-principles multiple scattering Green function method applied to complex magnetic textures of nano structures at surfaces**

D. Bauer (2014), 193 pp

ISBN: 978-3-89336-934-8

Band / Volume 80

**Identifizierung von artifiziellen Liganden eines in Nanodiscs inkorporierten integralen Membranproteins**

M. Pavlidou (2014), 106 pp

ISBN: 978-3-89336-942-3

Band / Volume 81

**Interdomain Functional Dynamics of Phosphoglycerate Kinase Studied by Single-Molecule FRET**

M. Gabba (2014), v, 179 pp

ISBN: 978-3-89336-943-0

Band / Volume 82

**Silizium Nanoribbon Feld-Effekt Transistoren zur Kopplung an elektroaktive Zellen**

M. Jansen (2014), xvi, 181 pp

ISBN: 978-3-89336-944-7

Band / Volume 83

**Microscopic description of the inverse Faraday effect at subpicosecond time scales**

D. Popova (2014), 183 pp

ISBN: 978-3-89336-962-1

Band / Volume 84

**Neutron Scattering**

Lectures of the JCNS Laboratory Course held at Forschungszentrum Jülich and at the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum Garching

edited by Th. Brückel, G. Heger, D. Richter, G. Roth and R. Zorn (2014), ca. 360 pp

ISBN: 978-3-89336-965-2

Band / Volume 85

**Neutron Scattering**

Experiment Manuals of the JCNS Laboratory Course held at Forschungszentrum Jülich and at the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum Garching  
edited by Th. Brückel, G. Heger, D. Richter, G. Roth and R. Zorn (2014),  
ca. 195 pp  
ISBN: 978-3-89336-966-9

Band / Volume 86

**Development and Characterization of a Microfluidic Magnetic Oscillation Reactor for Enzymes**

D. Jussen (2014), xxi, 131 pp  
ISBN: 978-3-89336-974-4

Band / Volume 87

**Submolecular imaging with single particle atomic force sensors**

G. Kichin (2014), 140 pp  
ISBN: 978-3-89336-976-8

Band / Volume 88

**Multiscale Multimodel Simulation of Micromagnetic Singularities**

C. Andreas (2014), xix, 188 pp  
ISBN: 978-3-89336-983-6

Band / Volume 89

***Ab initio* description of transverse transport due to impurity scattering in transition-metals**

B. C. Zimmermann (2014), 164 pp  
ISBN: 978-3-89336-985-0

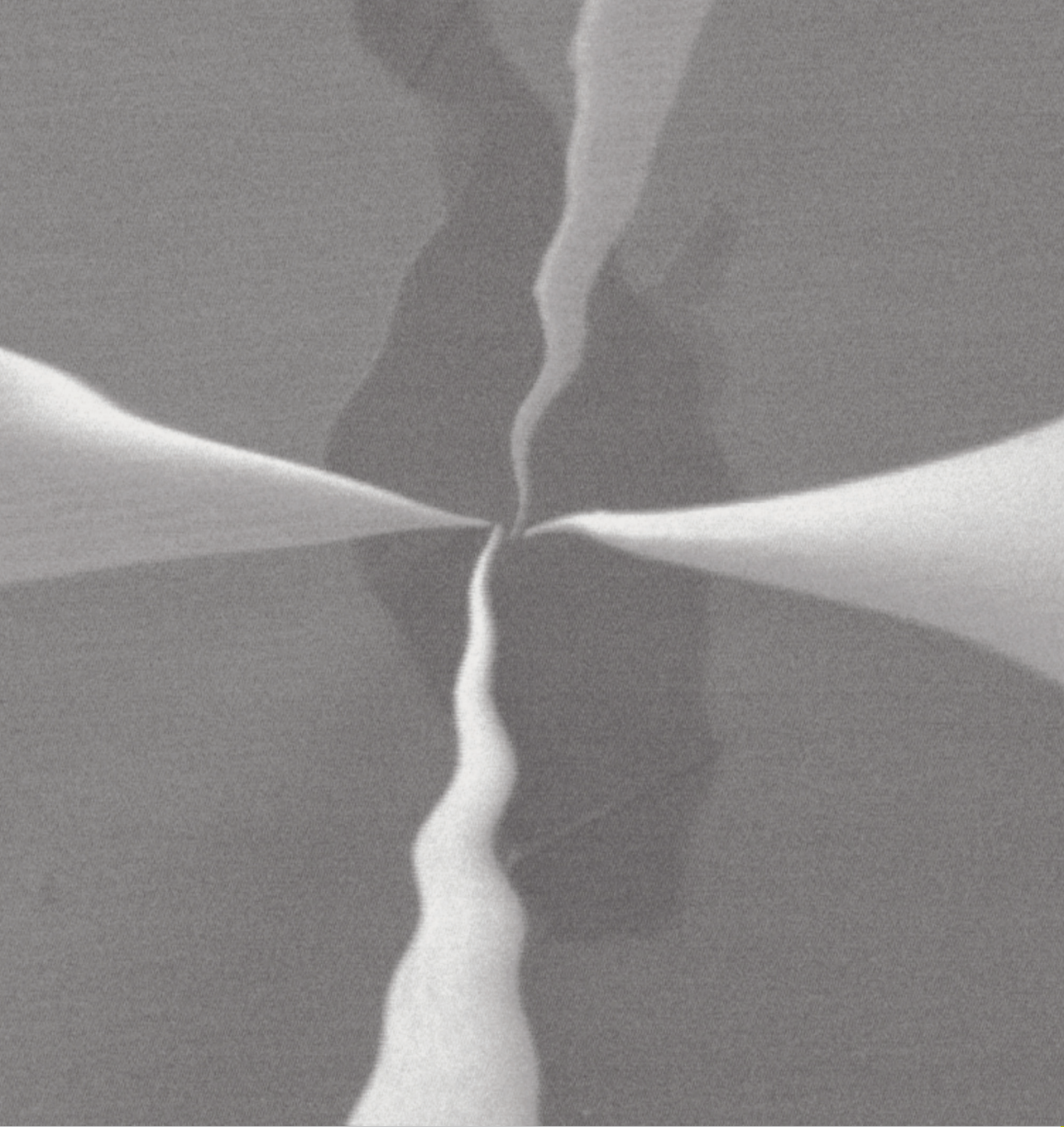
Band / Volume 90

**Ladungstransport durch Graphenschichten und GaAs-Nanodrähte untersucht mit einem Multispitzen-Rastertunnelmikroskop**

S. Korte (2014), 96 pp  
ISBN: 978-3-89336-990-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>





**Schlüsseltechnologien / Key Technologies**  
**Band / Volume 90**  
**ISBN 978-3-89336-990-4**

